

# **Reaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase und an Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.) im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Humboldt Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Thomas Ryll

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Klaus Rademann

2. Prof. Dr. Ulrich Panne

Datum der mündlichen Prüfung: 30.01.2015

*„Halte ein auf dem beschwerlichen Weg*

*und blicke um dich!*

*Wer immer auf den Boden schaut*

*kann nicht die Sterne sehen!“*



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 20.10.2008 bis 20.08.2014 am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin in Zusammenarbeit mit der BEGA.tec GmbH, der iplas GmbH und der Linde AG angefertigt.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Rademann, für die Übernahme der engagierten Betreuung und sein großes Interesse an dieser Arbeit. Er stand mir stets mit seinem Fachwissen zur Seite und trägt großen Anteil an dem Gelingen dieser Arbeit. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Panne für sein Interesse an dieser Arbeit.

Der Firma iplas GmbH und insbesondere Frau Dr. Hildegard Sung-Spitzl und Herrn Dr. Ralf Spitzl danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, die vielen fachlichen Diskussionen und die freundliche Atmosphäre während der gemeinsamen Experimente.

Besonderer Dank gilt auch der Firma BEGA.tec GmbH und Ihrer Geschäftsleitung für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen bedanken, die sowohl zum Gelingen dieser Arbeit als auch zum alltäglichen Arbeitsleben beigetragen haben:

- meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Labors der BEGA.tec und der Firma iplas GmbH
- Herrn Jörg Steinke (Firma Linde AG) für die Unterstützung und Bereitstellung von Material
- Familie und Freunden.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Frau Svenja, die stets viel Verständnis für meine Arbeit gezeigt hat und mir jederzeit behilflich war, und die mir Dinge abnahm, für die ich nicht die Zeit gefunden habe.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Dissertation am Institut für Chemie der Humboldt Universität zu Berlin sowie im Labor der BEGA.tec GmbH selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe

Berlin,

Thomas Ryll.

## Abstract

In the present study it was demonstrated for the first time, that the conversion of methane to acetylene with yields of over 99 % and selectivity greater than 200:1 with the use of "continious wave" (cw) micro wave Plasmas is possible in an industrial scale.

Ref.	year	process	reactor	conversion rate	max. (norm.) acetylen yield	selectivity C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>
<b>Ryll</b>	<b>2014</b>	<b>MW (cw)</b>	<b>&lt;100 kW</b>	<b>&gt;99 %</b>	<b>99 %</b>	<b>&gt;200:1</b>
[14]	2010	MW (cw)	400 W	93,7 %	88,6%	9:1
[1]	2002	MW (pulsed)	16 – 81 W	90 %	80 %	4:1
[2]	1996	MW	50 - 250 W	>85 %	90 %	9:1
[3]	2002	HFPP	11KV / 8kHz	23,5 %	92 %	9:1
[4]	1962	DC arc	8 MW	70,5 %	72,9 %	approx. 3,5:1

Table 1

In contrast to previous works<sup>[1,3,5,6]</sup> the advantage regarding yield and selectivity could be put out by using *cw* microwave plasmas. The often described problems of soot formation<sup>[7,8]</sup> could be solved with the use of the CYRANNUS<sup>®</sup> MW plasma reactors.

In addition, the possibility is to use the product gas as a chemical energy storage by regenerative surplus electricity (photovoltaic or wind power). This was the reference to mention "power to gas" (PtG). In this context the formed hydrogen opens more possibilities of use.

In case of the activation of carbon dioxide (from fossil or renewable sources) the reaction of methane and carbon dioxide to synthesis gas (CO + H<sub>2</sub>) is mentioned here. This reaction could serve as the basis for so-called organic synthesis gas. In the fermentation process a mixture formed CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> is formed. A further preparation for the organic synthesis gas and then to "liquid fuels" as biofuel; for example, in the frame of a Fischer-Tropsch synthesis appears very promising.

Under the aspect of the energy revolution it is possible to synthesize "green" chemicals in excellent yields when using 100 % renewable electricity and the supply of reactant gas, which was obtained from biomass.

## Abstrakt

In der vorliegenden Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass die Konvertierung von Methan zu Acetylen mit Ausbeuten von über 99 % und Selektivitäten größer als 200:1 mit dem Einsatz von „continious wave“ (cw) Mikrowellenplasmen großtechnisch möglich ist.

Ref.	Jahr	Prozess	Reaktor	Konversions- rate	max. (norm.) Acetylen Ausbeute	Selektivität $C_2H_2 : C_mH_n$
<b>Ryll</b>	<b>2014</b>	<b>MW (cw)</b>	<b>&lt;100 kW</b>	<b>&gt;99 %</b>	<b>99 %</b>	<b>&gt;200:1</b>
[14]	2010	MW (cw)	400 W	93,7 %	88,6%	9:1
[1]	2002	MW (pulsed)	16 – 81 W	90 %	80 %	4:1
[2]	1996	MW	50 - 250 W	>85 %	90 %	9:1
[3]	2002	HFPP	11KV / 8kHz	23,5 %	92 %	9:1
[4]	1962	DC arc	8 MW	70,5 %	72,9 %	ca. 3,5:1

Tabelle 1

Im Gegensatz zu vorangegangenen Arbeiten<sup>[1,3,5,6]</sup> konnte der Vorteil von cw Mikrowellenplasmen in Bezug auf Ausbeute und Selektivität herausgestellt werden. Die vielfach beschriebenen Probleme der Rußbildung<sup>[7,8]</sup> konnten mit dem Einsatz der CYRANNUS® MW Plasmareaktoren gelöst werden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit das Produktgas als chemischen Energiespeicher von regenerativen Überschussstrom (aus Photovoltaik oder Windkraft) zu nutzen. Hierbei sei der Bezug zu „power to gas“ (PtG) zu nennen. Der gebildete Wasserstoff eröffnet weitere vielfältige Nutzungsmöglichkeiten in diesem Rahmen.

Im Rahmen der Aktivierung von Kohlenstoffdioxid (aus fossilen oder regenerativen Quellen) sei die Umsetzung von Methan und Kohlenstoffdioxid zu Synthesegas ( $CO + H_2$ ) genannt. Diese Reaktion könnte als Grundlage für sog.

„Biosynthesegas“ dienen. Eingesetzt werden hierbei Edukte aus einer Biomassevergärungsanlage (Biogasanlage = BGA). Im Rahmen des Vergärungsprozesses entsteht eine Mischung aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$ . Eine Weiterverarbeitung zu Biosynthesegas und anschließend zu „liquid fuels“ als Biotreibstoff; z.B. im Rahmen einer Fischer-Tropsch-Synthese erscheint äußerst vielversprechend.

Unter dem Aspekt der Energiewende ist es bei Einsatz von 100 % regenerativen Strom und der Zuführung von Eduktgas, welches aus Biomasse gewonnen wurde, auf diesem Weg möglich, „grüne“ Grundchemikalien in sehr guten Ausbeuten zu synthetisieren.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Ziele und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1.1. Allgemeiner Hintergrund	1
1.2. Definition der Ziele und Aufgabenstellung	2
<b>2. Einleitung</b>	<b>3</b>
2.1. regenerative Energiequellen	4
2.1.1. Biomasse	5
2.1.2. Photovoltaik	9
2.1.3. Windenergie	11
2.1.4. Weitere regenerative Energiequellen	12
2.2. Energiespeichersysteme und -konzepte	13
2.2.1. Batterien	13
2.2.2. Pumpspeicher	14
2.2.3. Chemische Energiespeicher	14
2.2.3.1. Power To Gas	14
2.2.3.2. Power To Liquid	16
2.2.4. Andere Energiespeicherkonzepte – aktuelle Forschung	18
<b>3. Experimentelle und physikalisch-chemische Grundlagen</b>	<b>20</b>
3.1. Grundlagen der molekularen Gasdynamik	20
3.2. Grundlagen der Plasmachemie	23
3.3. Chemische Grundlagen and current state	25
3.3.1. Acetylsynthese	25
3.3.2. Steam Reforming	27
3.3.3. Carbon Dioxide Dry Reforming	29
3.3.4. Chemical Vapor Deposition (CVD)	30
3.3.5. SWAN Banden	31
3.4. Prozessbeschreibung und Evaluierung	
3.4.1. Stoffbilanzen: Konversion, Ausbeute und Selektivität	31
3.4.2. Energiebilanzen: Energiebedarf und Energieeffizienz	33

3.5. Messtechnik	34
<b>4. Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>38</b>
4.1. Aufbau und technische Grundlagen	38
4.1.1. HV Reaktor mit Zündkerzen und eigener HV Quelle	38
4.1.2. Umsetzung von Methan im HV (Zündkerzen) Plasma	42
4.1.2.1. spezieller Reaktoraufbau	42
4.1.2.2. Ergebnisse des HV (Zündkerzen) Plasmareaktor	43
4.1.3. Mikrowellenreaktor mit gepulster 3 kW Quelle	46
4.1.4. Mikrowellenreaktor mit 6 kW cw Quelle	47
4.1.5. Feldversuchsfähiger Prototyp – MW Reaktor mit 100 kW cw Quelle	50
4.1.6. Gaskühlung, Zyklon, Rußabscheider	52
4.2. Mikrowellenplasma	55
4.2.1. spezielle Funktionsweise CYRANNUS® Mikrowellenplasmagenerator	56
4.3. Umsetzung von Methan im MW Plasma	60
4.4. Umsetzung von Kohlenstoffdioxid im MW Plasma	71
4.5. Umsetzung von Methan / Kohlenstoffdioxid Gemischen im MW Plasma	73
4.6. Umsetzung von Methan im Argon Plasma	76
4.7. Umsetzung von Methan im Wasserstoff Plasma	78
4.8. Abhängigkeiten der Methankonvertierung von Druck, Temperatur und Volumenströmen bzw. Strömungsgeschwindigkeiten	82
4.9. Theoretische Betrachtung der Methankonvertierung	86
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>90</b>
5.1. Zusammenfassung	90
5.2. Ausblick	93
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
<b>7. Anhang</b>	
A.1 – Abkürzungsverzeichnis	99
A.2 – Publikationsliste	100

# 1. Ziele und Aufgabenstellung

## 1.1 Allgemeiner Hintergrund

Die Konvertierung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen steht seit langer Zeit im Fokus der Wissenschaft. Dabei beschäftigen sich die Arbeitsgruppen sowohl mit Hochtemperatur Konvertierungsverfahren, als auch mit elektrischen Entladungsplasmen, hochfrequent gepulsten Plasmen oder Mikrowellenplasmen. Insbesondere kalte Plasmen scheinen dabei einen Vorteil in puncto Selektivität, Konvertierungsrate und Energieeinsatz zu bieten.

Neben den Untersuchungen zur Methankonvertierung zu höheren Kohlenwasserstoffen wird die Herstellung von Acetylen mittels Plasmakatalyse sowie die Pyrolyse von Methan zur Gewinnung von Wasserstoff und Herstellung von außergewöhnlichen Kohlenstoffmodifikationen (black carbon, nanotubes etc.) intensiv untersucht. Diverse Publikationen berichten dabei von unterschiedlichen Konzentrationen von Ethan, Ethen und Acetylen als Hauptprodukte der Plasmakatalyse von Methan. Dabei gilt der Hüls Prozess <sup>[4]</sup> als Benchmark, um eine Kommerzialisierung eines neuen Plasmaprozesses zu realisieren. Vielversprechende Untersuchungen wurden in den 1990er Jahren vom Kurchatov Institute<sup>[2]</sup> und bei RITE (Kyoto)<sup>[3]</sup> im Jahr 2001/02 durchgeführt. Allerdings ist die Realisierung von großtechnischen Lösungen dieser Versuche bisher nicht möglich gewesen.

Im Rahmen der politischen Diskussionen um die Reduzierung bzw. Vermeidung von Kohlenstoffdioxid Emissionen gibt es in den letzten Jahren vermehrt Bemühungen, Kohlenstoffdioxid als Reaktionspartner zu nutzen. Es scheint, dass die Umsetzung mit Methan zu Synthesegas einen vielversprechenden Ansatz darstellt. Allerdings zeigen die meisten Untersuchungen keine hohe Konvertierungsrate in Bezug auf Kohlenstoffdioxid. Ein Ausweg scheint die Kombination von Plasmen und Katalysatoren zu sein<sup>[9,10]</sup>. Untersuchungen an der Universität Bochum<sup>[11-13]</sup> zeigen die Möglichkeit mit Mikrowellenplasmen gute Umsätze von Kohlenstoffdioxid und Methan zu realisieren. Allerdings sind in allen angeführten Untersuchungen lediglich Reaktoren im Mikro- bzw. Labormaßstab beschrieben. Wie schon bei den Versuchen zur Acetyलगewinnung fehlt hier der Schritt zu großtechnischen Anwendungen.

## 1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit soll es sein, die Konvertierung von Methan mit Hilfe von Plasmen zu untersuchen. Besonderes Ziel ist die Synthese von Acetylen. Es wird dabei erwartet Ausbeuten von mehr als 90 % zu erreichen und eine Selektivität von Acetylen zu anderen Kohlenwasserstoffen von mehr als 100:1 zu erreichen. Dafür sollten verschiedene Reaktorkonzepte entwickelt, realisiert und getestet werden. Außerdem sollte das hier entwickelte Verfahren auf einen großtechnischen Maßstab skalierbar sein.

Im Rahmen der Energiewende stehen wir vor der Herausforderung die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern und Kohlenstoffquellen zu reduzieren. Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit untersucht werden, elektrische Energie aus regenerativen Quellen in chemischer Energie zu speichern.

## 2. Einleitung

Im Zusammenhang mit immer größeren Bemühungen der Politik, Wirtschaft und diverser Verbände um eine nachhaltige und umweltbewusste Energiewende muss auch die chemische Industrie ihren Anteil daran tragen, CO<sub>2</sub> Emissionen zu senken, die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu reduzieren und die natürlichen Ressourcen bestmöglich zu schonen. Verschiedenste Ansätze auf dem Weg zur „green chemistry“ sind hierbei denkbar. Ein entscheidender Ansatz ist die Suche nach einer biogenen Kohlenstoffquelle als Basis zur Synthese von Grundchemikalien. Weitere Ansätze sind im Einsatz von regenerativen Stromquellen zu sehen, um den hohen Bedarf an Energie der chemischen Industrie zu decken.

Energiebedarf der chemischen Industrie in Megawattstunden (MWh); 2012:

- Insgesamt 157 Mio. MWh (rund 6 Prozent des Energiebedarfs in Deutschland)
- Davon Erdgas (nur energetische Nutzung): 81 Mio. MWh (rund 10 Prozent des Erdgasverbrauchs Deutschlands)
- Davon Strom: 52 Mio. MWh (rund 8 Prozent des gesamten Strombedarfs Deutschlands)
- Davon Kohle: 6 Mio. MWh (rund 5 Prozent des gesamten Kohleverbrauchs Deutschlands)

Abb. 1 (Quelle: VCI, 2014)

Nachhaltigkeit versteht die Chemie schon seit Langem als Verpflichtung gegenüber den jetzigen und künftigen Generationen - und als Zukunftsstrategie, in der wirtschaftlicher Erfolg mit sozialer Gerechtigkeit und ökologischer Verantwortung verknüpft ist. Dieser Grundsatz spiegelt sich in Daten des Statistischen Bundesamtes wieder, wonach die Produktion der chemisch-pharmazeutischen Industrie in den Jahren von 1990 - 2012 um 58 % gestiegen ist, der absolute Energieverbrauch aber um 16 % gesunken und der absolute Ausstoß an Treibhausgasen um 47 % gesunken ist.

### 2.1 Regenerative Energiequellen

Betrachtet man den Primärenergieverbrauch in Deutschland im Jahr 2012 (siehe Abb. 2), ist der große Anteil der fossilen Energieträger (ca. 80 %) deutlich erkennbar.

Auf regenerative Energiequellen fällt lediglich ein Anteil von ca. 12 %. Hierbei fällt der größte Anteil auf die Biomasse gefolgt von Windkraft und Photovoltaik.

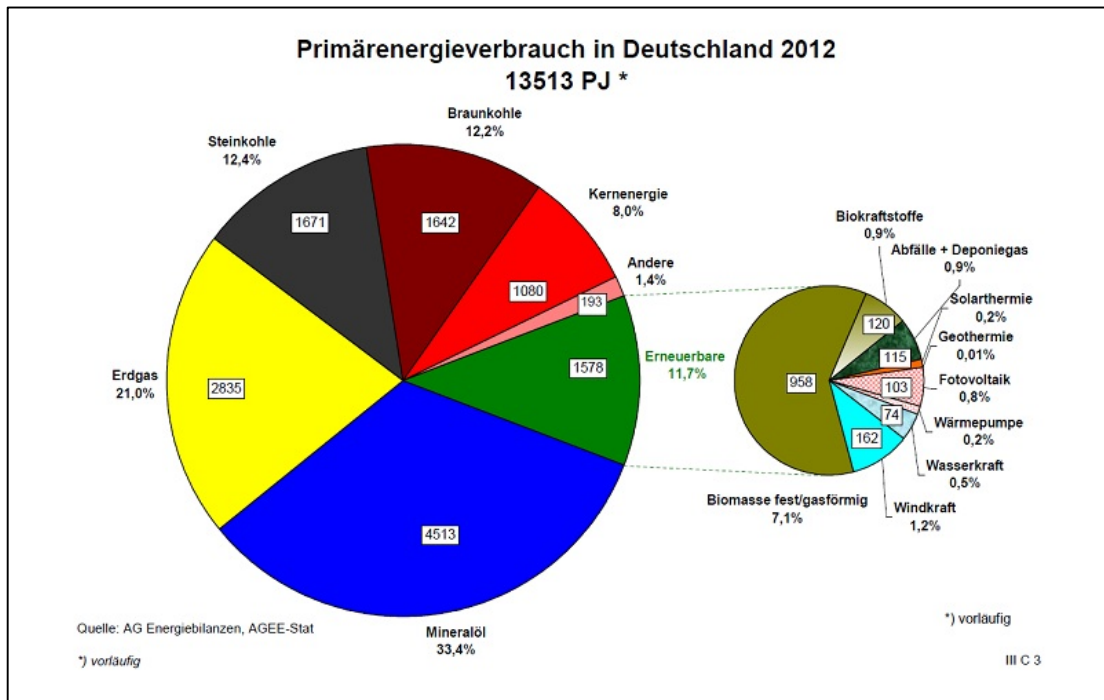


Abb. 2 (Quelle: AG Energiebilanzen)

Für das Jahr 2012 ergibt sich somit nachfolgend zusammengefasste Entwicklung (Quelle: AG Energiebilanzen):

Auf den Bereich *regenerativer Strom* entfallen 22,9 %. Damit konnte gegenüber 2011 ein Plus von 2,4 % erreicht werden (vgl. 2013: 24,7 %; +1,8 %). Der Bereich der *regenerativen Wärmebereitstellung* konnte im Jahr 2012 mit 144 Mrd. kWh seinen Anteil gegenüber 2011 nicht erhöhen und stagnierte bei einem Anteil von 10,4 %. Der Anteil der *Kraftstoffe* aus regenerativen Energiequellen lag 2012 bei 5,5 %. Die Abbildung 3 verdeutlicht hierbei den Verlauf der letzten 15 Jahre und stellt die politischen Ziele für die kommenden 30 Jahre unter verschiedenen Ansätzen dar. Der Übersicht halber ist nur der Bezug zu Strom aus regenerativen Energiequellen aufgezeigt.

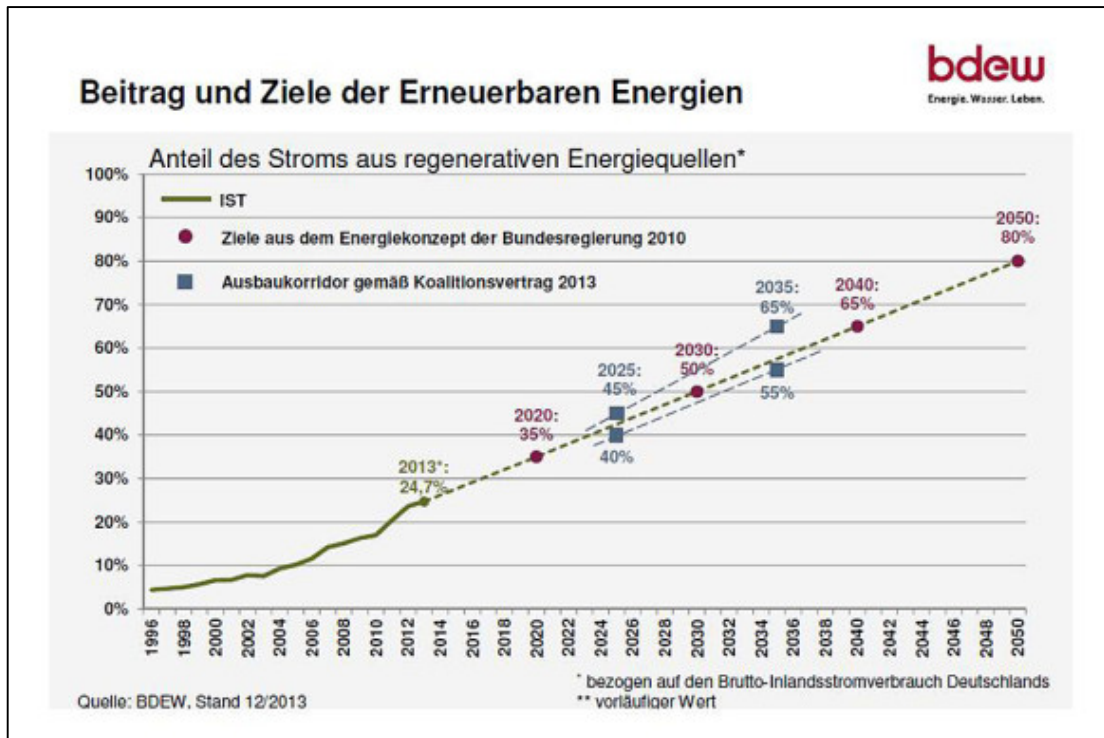


Abb. 3 (Quelle: BDEW)

### 2.1.1 Biomasse

Als Biomasse können nachwachsende Rohstoffe (Getreide, Mais etc.), biologische Reststoffe (Stroh, Holzreste etc.) oder biologische Abfälle (Gülle, Abwässer, Biotonne etc.) angesehen werden. Die Zusammensetzung der Biomasse divergiert sehr stark. Es sind je nach Art der Biomasse unterschiedliche Anteile an Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Stärke, Zucker, Rohfett und / oder Rohproteinen enthalten. Die stark differenzierte Zusammensetzung macht chemische Verfahren mit Biomasse als Einsatzstoff häufig extrem aufwendig.

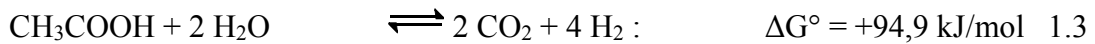
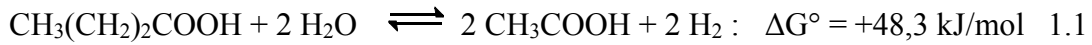
Grundsätzlich kann die aus Biomasse erzeugte Energie als Bioenergie bezeichnet werden. Dabei kommen vielfältige Verfahren zur Gewinnung von Bioenergie zum Einsatz. Hierbei sei im Wesentlichen die Produktion von Bioethanol als Kraftstoff bzw. Kraftstoffzusatz und die Produktion von Biogas als Wärmeträger und Kraftstoff genannt. Im Verlauf dieser Arbeit soll der Fokus allerdings speziell auf Biogas aus regenerativen bzw. nachwachsenden Quellen gelegt werden.

Biogas kann fermentativ oder thermisch erzeugt werden. Als Substrate kommen vor allem Energiepflanzen, wie z. B. Mais, sowie Gülle und Bioabfälle zum Einsatz. Bei der Vergärung von Biomasse besteht das erzeugte Rohbiogas aus maximal 70 % Methan. Im Folgenden sind die einzelnen Prozessschritte systematisch dargestellt.





Die Acetogenese (Essigsäurebildung) ist die Phase, in der die Acidogenese Produkte in kleinere Moleküle umgewandelt werden. Hauptprodukte sind Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Die sogenannten acetogenen bzw. syntrophen Bakterien bauen unter anderen mittels  $\beta$ -Oxidation Fettsäuren ab.



Im letzten Schritt des Prozesses, der Methanogenese, werden vor allen Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid in Methan und Wasser umgewandelt. Methanotrophe Archaeen wandeln gemäß der nachfolgenden Gleichungen die genannten Edukte um:



Damit das Rohbiogas netzkompatibel wird, muss in der Regel insbesondere der Methangehalt durch Abtrennung des Kohlenstoffdioxids erhöht werden. Nach der Aufbereitung wird das Biogas in die Anschluss- und Einspeiseanlagen übergeben. Dort wird das Biogas insbesondere nach Brennwert und Menge gemessen, je nach Druckstufe des Einspeisenetzes verdichtet oder entspannt und – falls es in ein Gasverteilnetz eingespeist wird – odorisiert. Falls der Brennwert des Bioerdgases aufgrund der Anforderungen der Gasabrechnung (DVGW G685) abgesenkt oder erhöht werden muss, wird das Bioerdgas oftmals entsprechend mit Flüssiggas oder Luft konditioniert. Als Verwendungspfade (Abb. 6) des eingespeisten Bioerdgases kommen die Strom- und Wärmeerzeugung (Kraft-Wärme-Kopplung), die reine Stromerzeugung, die reine Wärmeerzeugung, und die Verwendung als Kraftstoff in Betracht.

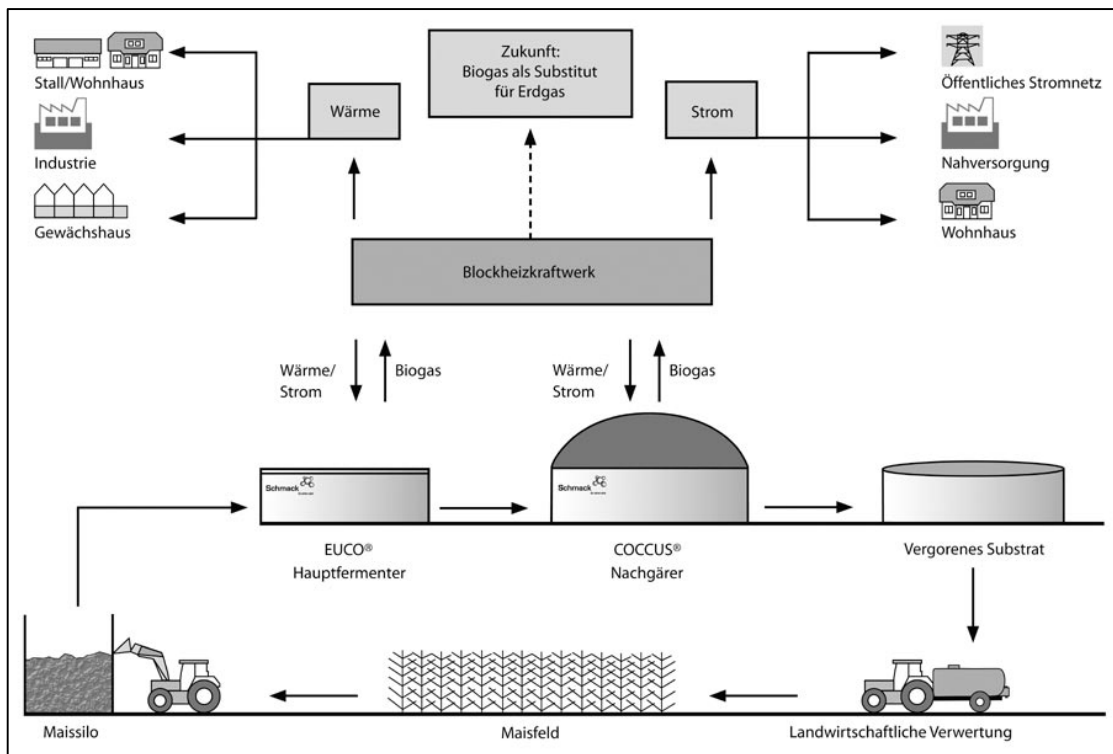


Abb. 6 (Quelle: Schmack Biogas AG)

Zum 31.12.2012 haben 108 Biogaseinspeiseanlagen in das Erdgasnetz eingespeist. Dabei wurde eine Jahresleistung von 413 Mio. m<sup>3</sup> erreicht (vgl. 2011: 275 Mio m<sup>3</sup>). Betrachtet man hierbei das politische Ziel, dass bis zum Jahr 2020 sechs Milliarden m<sup>3</sup> und bis zum Jahr 2030 zehn Milliarden m<sup>3</sup> eingespeist werden sollen, kann man eine Erfüllungsquote von 6,88 % bzw. 4,13 % herausstellen. Zwar ist mit der in 2012 eingespeisten Biogasmenge eine Erhöhung um ca. 40 % im Vergleich zu 2011 vollzogen worden, aber die durch die Politik bis 2020 bzw. 2030 avisierten Einspeisemengen erscheinen deutlich zu ambitioniert.

Die Herstellung von „synthetic natural gas“ (SNG, synthetisches Erdgas) stellt einen weiteren Verwendungszweck der Nutzung von Biomasse dar. Durch Pyrolyse der Biomasse wird im ersten Schritt Synthesegas produziert. Nach anschließender Reinigung des Synthesegases von Partikeln, CO<sub>2</sub> Anteilen, Chlor- und Schwefelverbindungen wird das Gas einer Methanisierung zugeführt. Bei Temperaturen von 300 bis 450 °C, einem Druck zwischen einem und fünf bar laufen in Anwesenheit eines Katalysators folgende Reaktionen ab:

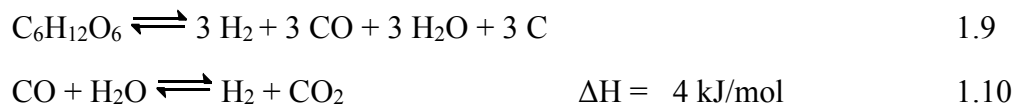




Um der Boudouard-Reaktion (1.8) aufgrund von zu geringen  $\text{H}_2$ -Anteilen entgegenzuwirken, muss während der Methanisierungsphase für ausreichend Wasserdampfanteile gesorgt werden.

Ähnlich wie bei der Aufbereitung von Rohbiogas zu Bioerdgas (Biomethan) muss SNG nach dem Methanisierungsprozess auf Erdgasqualität aufbereitet werden, um in das öffentliche Gasnetz eingespeist werden zu können. Genau wie bei Erdgas und Bioerdgas lassen sich bei SNG dieselben Verwendungspfade wie die Nutzung zur Strom- und Wärmeerzeugung oder die Verwendung als Kraftstoff aufzeigen. Allerdings hat die Erzeugung von SNG aus Biomasse bisher nur eine sehr geringe Bedeutung.

Deutlich vielversprechender und aussichtsreicher erscheint die Produktion von Wasserstoff aus Biomasse:



Besonders hervorzuheben ist der entscheidende Klimavorteil des thermochemischen Verfahrens zur Wasserstoffgewinnung gegenüber einer SNG Produktion, da bei der Wasserstoffgewinnung durch frühzeitige Kohlenstoffabscheidung eine Emission von zusätzlichen Treibhausgasen unterbunden wird. Insbesondere sei dabei der Nutzungspfad der entstandenen „Biokohle“ als Dünger zur Verbesserung der Bodenfruchtbarkeit hervorzuheben.

### 2.1.2 Photovoltaik

Das Strahlungsangebot der Sonne stellt eine nahezu unerschöpfliche Energiequelle dar mit einer Strahlungsleistung von  $3,845 \cdot 10^{26} \text{ W}$ . Wobei die tägliche Strahlungsenergie der Sonne  $0,9228 \cdot 10^{25} \text{ kWh}$  beträgt. Die Solarkonstante außerhalb der Atmosphäre beträgt  $1367 \text{ W/m}^2$ . Allerdings hängt die maximal mögliche Bestrahlungsstärke auf der Erdoberfläche stark vom Breitengrad ab. Die mittlere Einstrahlungsenergie in Deutschland ist 2,5mal niedriger als in Äquatornähe. Es bleibt

auch zu beachten, dass es in Deutschland ein Nord – Süd – Gefälle gibt. Zusätzlich wird die Einstrahlungsenergie vom Stand der Sonne (Jahreszeiten) und vom Bedeckungsgrad beeinflusst.

Die Photovoltaik stellt einen Teilbereich der Solartechnik dar, bei der grundsätzlich Energie aus Sonnenlicht gewonnen wird. Unter Photovoltaik versteht man die direkte Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie auf der technischen Grundlage des photoelektrischen Effekts.

Der photoelektrische Effekt ist im 19. Jahrhundert entdeckt worden und steht im direkten Zusammenhang mit der Entdeckung des Welle / Teilchen Dualismus des Lichtes und der fundamentalen Begründung der Quantentheorie. Führende Wissenschaftler dieser Zeit waren Albert Einstein, Henry Becquerel oder Heinrich Hertz. Man unterscheidet beim photoelektrischen Effekt einen äußeren und einen inneren photoelektrischen Effekt.

Beim äußeren photoelektrischen Effekt emittieren die bestrahlten Oberflächen Elektronen an die Umgebung. Genutzt wird der Effekt in Photozellen und Photokathoden von Photomultipliern, Bildwandlerröhren oder der Photoelektronenspektroskopie.

Der für die Photovoltaik bedeutendere innere photoelektrische Effekt bewirkt die energetische Anhebung von Valenzelektronen bei Festkörpern vom nichtleitenden Valenzband in das Leitungsband. Abbildung 7 stellt den photovoltaischen Effekt schematisch dar. Die Ladungstrennung findet an einem p-n-Übergang statt. Dabei entsteht ein elektrisches Spannungsgefälle, welches für die Umsetzung von Strahlungsenergie in elektrische Energie genutzt werden kann.

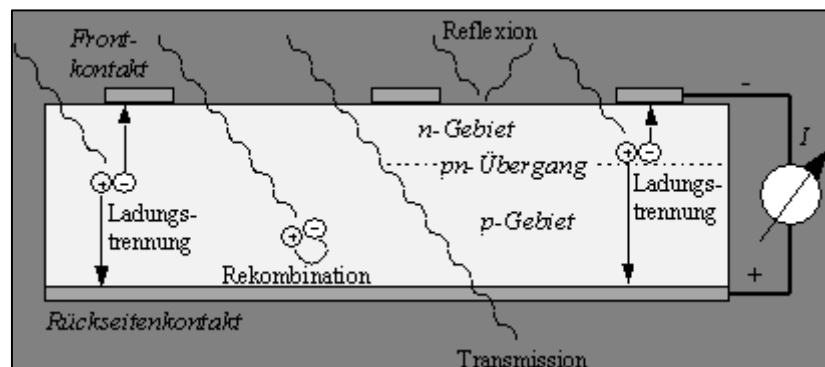


Abb. 7 (Quelle: [www.volker-quaschning.de](http://www.volker-quaschning.de))

In den meisten Fällen wird für Solarzellen p- und n- dotiertes Silizium verwendet. Der p-n-Übergang wird häufig durch das Eindiffundieren von Phosphor bzw. Bor erzeugt. Andere technisch mögliche Materialien zur Herstellung von Solarzellen sind Cadmiumtellurid, Kupfer-Indium-Diselenid oder Galliumarsenid.

Der in der Praxis erreichte Wirkungsgrad von kristallinem Silizium liegt bei 12 – 16 %, wobei der theoretische Wert bei ca. 44 % liegt. Wirkungsgrade über 20 % sind in zukünftigen Anwendungen beim Einsatz von monokristallinem Silizium denkbar.

Die Ende des Jahres 2013 weltweit installierte Photovoltaik Nennleistung betrug 134 GW. Damit konnten 160 TWh Strom produziert werden, was 0,85 % des weltweiten Strombedarfs entsprach. Im Vergleich dazu wurde in Europa 3 % des gesamten Strombedarfs durch Photovoltaik gedeckt, wobei Italien mit 7,8 % Anteil am nationalen Strombedarf den vordersten Rang einnimmt. Gemessen am Gesamtprimärenergieverbrauch in Deutschland deckt die Photovoltaik ca. 7 % des Energiebedarfs.

### **2.1.3 Windenergie**

Die technische Nutzung der kinetischen Energie von bewegten Luftmassen der Atmosphäre stellt eine weitere Möglichkeit dar, erneuerbare Energiequellen zur Erzeugung von Stromenergie zu verwenden. Windenergie wird bereits seit Jahrtausenden von Menschen genutzt, wobei sie zunächst zur Fortbewegung bei Segelschiffen und später auch zur Verrichtung von mechanischer Arbeit bei Windmühlen eingesetzt wurde. Heutzutage stellen Windkraftanlagen die technisch bedeutendste Nutzungsvariante dar.

Die Angabe der Leistung einer Windkraftanlage erfolgt in der Regel in elektrischer Nennleistung. Dabei ist zu beachten, dass diese Angabe lediglich die sich aus der technischen Konstruktion der Windkraftanlage ergebende Maximalleistung darstellt. Die in Wirklichkeit erzielbare elektrische Leistung hängt von diversen äußeren Bedingungen, wie Windstärke, Windrichtung, usw. ab. Die erzielbare elektrische Leistung errechnet sich dabei aus der kinetischen Leistung des Windmassenstroms multipliziert mit Wirkungsgraden und Strömungs- sowie Reibungsverlusten. Dabei ist zu bemerken, dass die erzielbare Leistung mit der dritten

Potenz der Windgeschwindigkeit zunimmt. Von daher nimmt die Windgeschwindigkeit eine zentrale Rolle in der wirtschaftlichen Betrachtung einer Windkraftanlage ein.

Betrachtet man die theoretisch mit Windenergie erreichbare elektrische Energie unter konservativen Gesichtspunkten<sup>[32]</sup>, stellt man fest, dass sie den weltweiten Bedarf an elektrischer Energie um ein Vielfaches übersteigt. Bezogen auf Deutschland hat die *Agentur für Erneuerbare Energien*<sup>[33]</sup> im Jahr 2010 berechnet, dass Windkraftanlagen auf 0,75 % der Landfläche ca. 20 % des im Jahr 2020 vermuteten Strombedarfs decken könnten. Weitere Studien<sup>[34]</sup> gehen sogar von Windenergiepotentialen in Deutschland aus, die mindestens 60 % des Strombedarfs decken können.

Die größte Schwierigkeit in der Nutzung der Windenergie besteht in der Volatilität der kinetischen Windenergie bzw. in der enormen Wetterabhängigkeit dieser Technologie. Unabdingbar für den effektiven Einsatz von Windkraftanlagen sind neben der Standortauswahl auch ausreichende Potentiale in den elektrischen Stromnetzen. Diverse neue Ansätze sind in Energiespeicherlösungen zu suchen.

#### **2.1.4 Weitere regenerative Energiequellen**

In den drei vorangegangenen Kapiteln sind die wichtigsten Möglichkeiten beschrieben worden, die zurzeit zur Gewinnung von regenerativer Energie zum Einsatz kommen. Des Weiteren gibt es noch eine Vielzahl anderer Nutzungsmöglichkeiten regenerativer Energie. Für einen zusammenfassenden Überblick unterteilt man zuerst die verschiedenen Energiequellen. Es gibt drei übergeordnete Energiequellen, auf die sich die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten zurückführen lassen. Es ist solare Strahlungsenergie, wobei die Kernfusion in unserer Sonne die Energiequelle darstellt. Die beiden anderen sind Geothermie und Gravitationenergie (Wechselwirkung der Sonne bzw. Mond mit der Erde). Die Tabelle 2 gibt einen kurzen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten.

Tabelle 2 - Anwendungsbeispiele regenerative Energien

<b>Strahlungsenergie</b>	<b>Geothermie</b>	<b>Gravitationsenergie</b>
<b>Solarenergie</b>	Erdwärmepumpen	Gezeitenkraftwerke
Solarthermie		
Photovoltaik		
<b>Bioenergie</b>	Geothermische Kraftwerke	Meeresströmungskraftwerke
Biogas		
Biokraftstoffe		
<b>Windenergie</b>		
Windmühlen		
Thermikkraftwerke		

Der kurze Überblick in Tabelle 2 verdeutlicht, dass die Vielfalt, die die Sonnenenergie zur Verfügung stellt am größten ist. Dazu stellt sie mit einem jährlichen Energieangebot von 3.900.000.000 PJ den größten und ergiebigsten Anteil der regenerativen Energien dar. Im Vergleich dazu liefert die Geothermie 996.000 PJ und die Gravitationsenergie 94.000 PJ<sup>[35]</sup>.

Das Bundesumweltministerium hat das Ziel formuliert, dass bis zum Jahr 2020 18 % des Endenergieverbrauchs in Deutschland aus regenerativen Quellen stammen sollen. Momentane Berechnungen deuten darauf hin, dass dieses Ziel mit ca. 1,6 % übertroffen werden wird, wobei der Stromsektor mit einem Anteil von ca. 38,6 % herausstechen wird<sup>[36]</sup>.

Es gibt sehr viele über das Jahr 2020 hinausführenden Prognosen, die die Entwicklung der erneuerbaren Energien darstellen. Allerdings divergieren die entsprechenden Aussagen darin sehr stark. Entscheidend wird hierbei die Rolle der Politik sein. Sie muss die Grundlagen schaffen, um den notwendigen Ausbau der regenerativen Energien weiter zu fördern und voranzutreiben.

## 2.2 Energiespeichersysteme und – konzepte

Die Bereitstellung von Energie und die Nachfrage nach Energie decken sich häufig nicht. Dabei steht einerseits die Energie in der falschen Energieform zur Verfügung oder die quantitativen Anforderungen an die Energie stimmen nicht überein. Diese Herausforderungen machen es notwendig, Energie für spätere

Anwendungszwecke zu speichern. Dabei wird häufig eine Energieform in eine andere Energieform umgewandelt (z.B. thermische Energie in elektrische Energie). Die Umwandlungsprozesse sind stets mit Verlusten behaftet.

Die verschiedenen Energiespeicher werden nach ihrer Energieform klassifiziert. Wir unterscheiden thermische Energie, chemische Energie, mechanische Energie, potentielle Energie und elektrische Energie.

### **2.2.1 Batterien**

Elektrische Energie kann man nur schwer direkt speichern (nur in Kondensatoren oder supraleitenden Spulen). Meist ist es wirtschaftlicher, die Energie in eine andere Energieart umzuwandeln und bei Bedarf zurück zu wandeln. Jede Wandlung ist verlustbehaftet, und der Speicher kann im Lauf der Zeit selbst Energie verlieren. Die Summe aller Einzelverluste kann erheblich sein und das Verfahren unwirtschaftlich machen.

Trotz der oben genannten Schwierigkeiten gibt es bereits die ersten Batterie Speicherkraftwerke, die mit Hilfe von Akkumulatoren auf elektrochemischer Basis, zur Abdeckung von Spitzenlasten oder zur Netzstabilisierung eingerichtet und erbaut wurden. Der Leistungsbereich dieser Kraftwerke reicht von wenigen kW bis in den unteren MW Bereich.

### **2.2.2 Pumpspeicher**

Im Vergleich zu Batterie Speicherkraftwerken können Pumpspeicherkraftwerke Leistungen bis über 1000 MW erreichen. Das Prinzip dieses Speichertyps besteht darin, bei Stromüberschuss Wasser in ein höher gelegenes Reservoir zu pumpen, um es bei Bedarf wieder hinunter fließen zu lassen. Dabei wird elektrische Energie in potentieller Energie des Wassers gespeichert. Die Rückverstromung erfolgt über Wasserkraftturbinen.

Der klare Vorteil dieser Technologie ist die enorm gute Regelbarkeit im Vergleich zu Windkraft und Photovoltaikanlagen bzw. herkömmlichen Kraftwerken. Des Weiteren sind Pumpspeicherkraftwerke mit Wirkungsgraden zwischen 70-80 % zurzeit die großtechnischen Speicheranlagen mit den höchsten Wirkungsgraden.



## 2.2.3 Chemische Energiespeicher

### 2.2.3.1 Power to Gas (PtG)

Unter dem Begriff „Power to Gas“ versteht man die Umwandlung elektrischer Energie mittels Elektrolyse in chemische Energie. Wobei insbesondere der hierbei gewonnene Wasserstoff als gasförmiger Energieträger genutzt werden soll. Er kann einerseits direkt ins Erdgasnetz eingespeist werden oder er wird unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid zu Methan umgewandelt, welches als synthetisches Erdgas ebenfalls in das vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden kann. Somit dient das Erdgasnetz einerseits als chemischer Energiespeicher und andererseits als Energietransportweg. Das Konzept PtG (s. Abb. 8) sieht eine Rückverstromung vor, so dass der regenerativ gewonnene Überschussstrom dorthin transportiert werden kann, wo er benötigt wird.

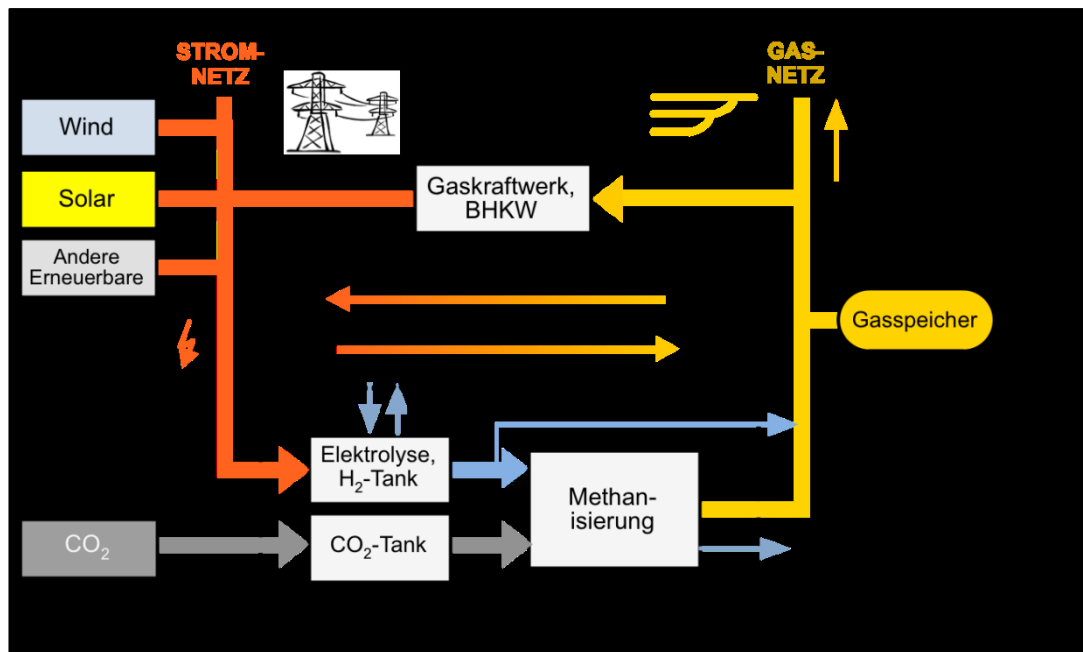
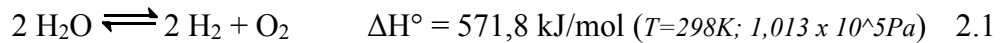


Abb. 8 ( Quelle: Sterner, Specht 2008)

Der erste Teilbereich des Konzeptes PtG umfasst die Elektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff.



Die zurzeit maximal zulässige Menge an Wasserstoff, die ins Gasnetz eingespeist werden darf beträgt 5 %. In diversen Spezialfällen, wie angeschlossenen Erdgasspeichern oder Gasturbinen reduziert sich die zulässige Menge auf 2 %. Diese Einspeisegrenzen erfordern ein zweites Nutzungskonzept für den Elektrolysewasserstoff. Dabei greift man auf den Sabatier – Prozess zurück, bei dem Kohlenstoffdioxid aus Biomasseanlagen oder Industrieanwendungen mit Wasserstoff zu Methan reduziert wird.



Das bei dieser Reaktion entstandene Methan wird als „SNG“ ins Erdgasnetz eingespeist und erfordert keine weiteren netzregulatorischen Schritte. Die beschriebene Reaktion (2.2) läuft zwar exotherm ab, benötigt aber trotzdem neben hohen Drücken und Temperaturen entsprechende Katalysatoren auf Nickel oder Ruthenium- und Rhodium - Basis<sup>[15-19]</sup>. Diverse Metalloxide (MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dienen jeweils als Trägermaterial für die aktiven Katalysatorspezies.

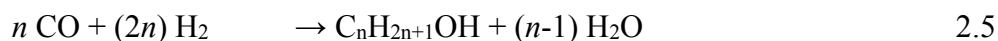
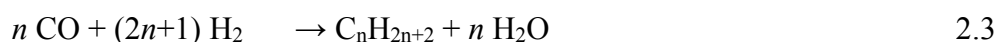
Unter Einbeziehung des Sabatier – Prozesses lassen sich neben der PtG Nutzung verschiedene Energienutzungs- und Speicherkonzepte aufbauen. Mallapragada et al.<sup>[20,21]</sup> beschreiben umfangreiche Nutzungspfade von Kohlenstoff unter Einbeziehung der verschiedenen Oxidations- und Aggregatzustände von Kohlenstoffspezies. Weitere technisch relevante Anwendungen hat der Sabatier-Prozess in der Raumfahrt, wobei hier ein besonderer Fokus<sup>[15]</sup> auf eventuell zukünftige Mars-Missionen gelegt wird.

### 2.2.3.2 Power to Liquid

Das beschriebene Konzept PtG geht von einer Nutzung und Speicherung der regenerativen überschüssigen Stromenergie in gasförmigen Produkten in Kombination mit der vorhandenen Erdgasinfrastruktur aus. Grundlage dafür bilden die Elektrolyse von Wasser und die Nutzung des entstandenen Wasserstoffs als Energieträger bzw. die Umwandlung mit Kohlenstoffdioxid zu Methan. Die Methanisierung stellt die einfachste Möglichkeit der vielfältigen Fischer-Tropsch-Synthesen dar. Somit

erschließt sich ein noch viel größeres und bedeutenderes Nutzungskonzept von elektrischer Überschussenergie. Mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthesen lassen sich vielfältige Produkte wie Methanol oder einfache flüssige Kohlenwasserstoffe produzieren, die anschließend dem Mobilitätssektor zugeführt werden können. In diesem Fall dienen Kraftfahrzeuge als Energiespeicher bzw. Endbenutzer der regenerativen Überschussenergie. Dabei reduzieren sich der Einsatz und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern, wie Erdöl oder Kohle.

Die chemische Grundlage der Fischer-Tropsch-Reaktion lässt sich folgendermaßen darstellen:



Die Reaktion lässt sich mit Hilfe von Temperaturen im Bereich 200-350 °C, hohem Druck und Eisen- oder Cobaltkatalysatoren durchführen bzw. steuern. Die Produkte lassen sich mit Hilfe des Verhältnisses zwischen Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff variieren.

Die weltweiten meist politisch getriebenen Aktivitäten zum Klimaschutz und dem nachhaltigen Umgang mit Energie führen auch zu verstärkten Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Energiespeicherung bzw. der Reduzierung der Abhängigkeiten von fossilen Energieträgern insbesondere als Kohlenstoffquelle bzw. Basis zur Synthese von wirtschaftlich relevanten Grundchemikalien und Treibstoffen. Dabei ist den Fischer-Tropsch Synthesen in den letzten Jahren große Bedeutung zu Teil geworden, was sich in einer enormen Vielfalt von Publikationen zu diesem Thema widerspiegelt. Dabei ist die Suche nach geeigneten und hocheffizienten Katalysatoren, z.B. Alkalimetall - dotierte Eisen- oder Cobaltkatalysatoren<sup>[23,24]</sup> oder Ruthenium Nanopartikel<sup>[27]</sup> genauso im Fokus, wie die Forschung auf dem Gebiet neuer Reaktortechniken<sup>[28-31]</sup>.

#### 2.2.4 Andere Energiespeicherkonzepte – aktuelle Forschung

Die Speicherung von Energie ist eine der großen und zentralen Herausforderung des 21. Jahrhunderts. In dem Maße, in dem der Beitrag der regenerativen Energien stetig steigt, die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zurückgeht, erhöht sich die Notwendigkeit, chemische Energiespeicher mit möglichst hoher Energiedichte als strategische und saisonale Reserven zu nutzen. Bisher ist diese Rolle von fossilen Quellen wie Erdöl oder Erdgas übernommen worden, aber zukünftig sollen chemische Energiespeicher aus regenerativen Quellen für Ersatz sorgen. Als Beispiele seien Wasserstoff, Methanol und Ethanol genannt.

Konventionelle Speicher für Erdgas und Erdöl sind Kavernen, Silotanks Röhrenspeicher oder geologische Untergrundformationen wie Aquiferspeicher. Einige dieser Speicher lassen sich auch in neue Energiespeicherkonzepte einbinden. So wird aktuell die Speicherung von Elektrolysewasserstoff aus PtG Anwendungen in Erdgasspeichern geprüft. Eine äußerst kontroverse Diskussion wird bei dem Thema Kohlenstoffdioxidspeicherung bei CCS (Carbon Capture and Storage) Vorhaben diskutiert. Hierbei wird insbesondere auf ökologische und geomechanische Gefahren hingewiesen<sup>[37,38]</sup>. Das CCS Verfahren beinhaltet die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Industrie- bzw. Kraftwerksprozessen oder aus biogenen Quellen und die anschließende Speicherung (Verpressung) des Kohlenstoffdioxids in tiefen geologischen Speicherschichten (Aquifer), ehemaligen Erdöl- bzw. Erdgaslagerstätten oder in Tiefseelagerstätten. Abgesehen von den nicht zu vernachlässigen Gefahren bei der Speicherung des Kohlenstoffdioxids, besteht durch die Lagerung bzw. Speicherung die Möglichkeit, das Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle für Methanisierungs- oder Fischer-Tropsch-Verfahren zu nutzen.

Genau wie die vorliegende Arbeit befassen sich diverse Arbeitsgruppen weltweit mit der Thematik, Konzepte zu entwickeln, die verschiedenen regenerativen Energien sinnvoll zu nutzen, die erzeugte Energie zu speichern und die Energie an die Orte zu schaffen, an denen sie benötigt wird. Koorneef et al.<sup>[26]</sup> beschreiben die Potentiale, die sich aus der Nutzung und Kombination der verschiedenen Verfahren ergeben sowie die Potentiale zu Vermeidung von Treibhaus relevanten Emissionen. Die Arbeitsgruppe um Prof. Schüth<sup>[25]</sup> beschäftigt sich mit der Suche nach geeigneten chemischen Energiespeichern in Form von Molekülen mit entsprechender Energiedichte.

Insbesondere legt er den Fokus dabei auf die Kombination regenerativer Energiequellen mit chemischer Verfahrenstechnik auf der Suche nach geeigneten Energiespeicherkonzepten.

Ein äußerst umfassendes Konzept haben van Vliet et al.<sup>[22]</sup> erarbeitet. Sie haben am Beispiel der Niederlande Möglichkeiten untersucht, die Energiesektoren Wärme, Strom und Mobilität unter dem Aspekt der Reduzierung von Treibhausgasemissionen miteinander zu verflechten. Dabei nutzen sie die Vielfalt der regenerativen Energiequellen von Windenergie bis zur Biomasse. Sie beziehen dabei aber auch Verfahren wie CCS in Ihre Überlegungen ein. Im Ergebnis stehen eine deutliche Reduzierung der Abhängigkeit von Erdölprodukten und eine Reduzierung der Emissionen umweltrelevanter Treibhausgase.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Themen wie regenerative Energie, die Reduzierung von umweltrelevanten Treibhausgasen sowie die Speicherung von Energie einen sehr großen Stellenwert in Forschung und Wirtschaft einnehmen. Gestützt von politischen Entscheidungen werden Konzepte wie PtG, PtL sowie diverse Energiespeicherkonzepte Einzug in unser tägliches Leben haben. Die vorangegangenen Untersuchungen haben auch gezeigt, dass es nicht nur ein Konzept oder eine Lösung für die zukünftigen Energieversorgung geben wird. Es wird vielmehr ein Mix aus verschiedenen Ansätzen und Konzepten in Abhängigkeit von saisonalen Randbedingungen sowie geographischen und regionalen Voraussetzungen.

### 3. Experimentelle und physikalisch – chemische Grundlagen

#### 3.1 Grundlagen der molekularen Gasdynamik

Die Beschreibung der molekularen Vorgänge und makroskopischen Eigenschaften von strömenden Gasen im nicht Gleichgewichtszustand ist äußerst komplex und häufig nur in Näherung möglich. Die Tabelle 3 stellt die wichtigsten Gasgrößen im Überblick dar, auf die im Laufe dieser Arbeit noch Bezug genommen wird.

Masse eines Moleküls	$m = M/N_L$	g
Teilchenzahl	$N$	-
Avogadro-Zahl	$N_A = 6 \cdot 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>
Loschmidtsche Zahl	$N_L = 2,69 \cdot 10^{19}$	cm <sup>-3</sup>
Molekulargewicht	<b>M</b>	g/mol
Boltzmannkonstante	$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$	N m / K
Universelle Gaskonstante	<b>R</b> = $k \cdot N_L = 8,314$	N m / (mol K)
Spezielle Gaskonstante	$R = \mathbf{R}/\mathbf{M} = k/m$	N m / (kg K)
Teilchendichte	$n = \frac{N}{V}$	m <sup>-3</sup>
Massendichte	$\varrho = N * \frac{m}{V} = n * m$	kg / m <sup>3</sup>
Molare Dichte	$\psi = \frac{N}{N_L} / V = n/N_L$	mol / m <sup>3</sup>
Druck	$p = nkT = \varrho RT$	N / m <sup>2</sup>
Innere Energie pro Masse	$e = c_v T$	N m / kg
Enthalpie pro Masse	$h = e + \frac{p}{\varrho} = c_p T$	N m / kg
Spezifische Wärme	$c_v, \text{ und } c_p$	N m / (kg K)
Isentropenexponent	$\kappa (= \gamma) = c_p / c_v$	-

Tabelle 3 - Gasgrößen

Basierend auf dem „1/6“ Modell<sup>[82]</sup> lassen sich einige grundlegende Vorgänge in Gasen theoretisch beschreiben. Bei dem Modell bewegen sich alle Moleküle mit einer mittleren Einheitsgeschwindigkeit  $c_0$  jeweils in den sechs kartesischen Richtungen. Dieses Prinzip ist zwar unrealistisch, da selbst bei einer theoretisch angenommenen anfänglichen „1/6“ Verteilung sich nach kürzester Zeit alle Moleküle durch Molekülstöße in alle möglichen Richtungen und mit allen möglichen Beträgen der Molekülgeschwindigkeit bewegen würden. Doch es ist möglich mit Hilfe dieses Modells alle wichtigen makroskopischen Eigenschaften eines Gases aus seinen molekularen Bewegungen abzuschätzen.

Weitere wichtige Größen zur Abschätzung möglicher chemischer Reaktionen und der entsprechenden thermodynamischen und kinetischen Parametern stellen diverse Kollisionsparameter dar. Hierbei basierend auf den Grundgrößen des „1/6“ Modells (Tabelle 4) werden die Parameter *Stoßfrequenz*, *mittlere freie Weglänge* und *Stoßzahl* definiert und bestimmt.

$m$	Masse eines Moleküls
$\sigma$	Durchmesser eines Moleküls
$c_0$	Mittlere, thermische Geschwindigkeit
$N$	Gesamtzahl der Moleküle im Volumen $V$
$N/6$	Anzahl der Moleküle pro Richtung

Tabelle 4 - Grundgrößen des elementaren Modells

Als Stoßfrequenz  $\nu_s$  wird die Anzahl der Molekülstöße pro Zeit angesehen. Die Anzahl der Stöße  $\nu_s \Delta t$  ist proportional zur Anzahl der Moleküle in einem betrachteten Zylinder mit dem Volumen  $\Delta V$ .

$$\nu_s \Delta t = \frac{\Delta V}{V} N = \pi \sigma^2 c_0 \frac{N}{V} \Delta t.$$

Es ergibt sich die Stoßfrequenz  $\nu_s$  zu:

$$\nu_s = \pi \sigma^2 c_0 n. \quad 3.1.1$$

Für ein Kugelvolumen berechnet sich die Lösung mittels Maxwell-Verteilung zu:

$$\nu_s = 4/\sqrt{3\pi} \pi \sigma^2 c_0 n. \quad 3.1.2$$

Die mittlere freie Weglänge  $l_f$  eines Moleküls ist die Flugstrecke die es im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt. Sie ergibt sich aus der Stoßfrequenz zu:

$$l_f = \frac{c_0}{\nu_s} = \frac{1}{\pi \sigma^2 n} = \frac{m}{\pi \sigma^2 \varrho} \cdot \quad 3.1.3$$

Für ein Kugelvolumen berechnet sich die mittlere freie Weglänge mittels Maxwell-Verteilung zu:

$$l_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{m}{\pi \sigma^2 \varrho} \cdot \quad 3.1.4$$

Es ist anhand der Gleichung ersichtlich, dass die mittlere freie Weglänge im Wesentlichen umgekehrt proportional zur Dichte ist.

Die Stoßzahl  $z_s$  gibt die gesamte Anzahl an Stößen pro Zeit und Volumen an. Sie ist eine grundlegende Größe, die in der Reaktionskinetik Anwendung findet.

$$z_s = n \cdot \nu_s = \pi \sigma^2 c_0 n^2. \quad 3.1.5$$

Die konsequente Fortführung des „1/6“ Prinzips führt zur Maxwellschen Gleichgewichtsverteilung oder Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Hierbei wird unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts eine Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle berechnet, wobei alle möglichen Richtungen und Beträge der molekularen Geschwindigkeiten einfließen. Die Veränderung der mittleren freien Weglänge (3.1.3) und der Stoßfrequenz (3.1.1) mittels Maxwell-Verteilung sind in den Gleichungen 3.1.2 und 3.1.4 dargestellt. Allgemein gilt, dass eine lokale Maxwell Verteilung auch dann angenommen werden kann, wenn die makroskopischen Größen bei lokalem Gleichgewicht variieren, wobei die Strömungszeit sehr viel größer sein muss, als die mittlere Kollisionszeit der Moleküle. Darauf aufbauend können Gesetze einfacher, chemischer Reaktionen und das Arrhenius-Gesetz (3.1.6) hergeleitet werden.

$$\ln k(T) = - \frac{E_{min}}{kT} + const. \quad 3.1.6$$

Grundlage hierfür bilden die Theorien reaktiver Strömungsvorgänge, bei denen durch Kollisionen zweier Moleküle diese verändert werden. Die abgeleitete Stoßzahl spielt eine wesentliche Rolle, da sie unter bestimmten Voraussetzungen die Zahl der neu entstandenen Moleküle angibt und somit proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist. Es sind allerdings nur solche Stöße reaktiv, bei denen die Aktivierungsenergie  $E_{min}$  überschritten wird. Das heißt, die kinetische Energie der



Stoßpartner muss größer sein, als die Aktivierungsenergie. Es gilt zusätzlich die Annahme  $E_{\min} \gg kT$ . Somit entspricht die Stoßzahl der zeitlichen Änderung der Produktkonzentration. Es gilt für die Stoßzahl  $Z_s$ :

$$Z_s(E_{\min}) = \pi \sigma_{01}^2 n_0 n_1 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{01}^*}} \left( \frac{E_{\min}}{kT} - 1 \right) e^{-\frac{E_{\min}}{kT}}. \quad 3.1.7$$

### 3.2 Grundlagen der Plasmachemie

Als Plasma wird ein Gas bezeichnet, das teilweise oder vollständig ionisiert ist. Häufig wird der Plasmazustand als vierter Zustand der Materie bezeichnet. In einem Plasma existieren Atome, Ionen und freie Elektronen gleichzeitig, wobei das Plasma nach außen hin neutral ist, da es gleich viele positive wie negative Ladungen aufweist. Aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit ist es aber leicht durch elektrische oder magnetische Felder beeinflussbar.

Ein Plasma lässt sich nur bedingt durch die Gesetze der kinetischen Gastheorie beschreiben, da es in seinem Verhalten nicht mit einem neutralen Gas vergleichbar ist. Eine Gemeinsamkeit stellt allerdings die chaotische, ungerichtete Bewegung der beteiligten Teilchen dar. Für einen Gleichgewichtszustand eines Plasmas ist die Zufuhr von Energie einer externen Quelle notwendig, da sich die Plasmadichte permanent durch Verlustmechanismen, wie Rekombinationen, Abstrahlung oder Diffusion aus dem Entladungsbereich mit anschließenden Wandreaktionen verringert.

Im Gegensatz zum thermischen Gleichgewicht eines Systems, in dem Druck und Temperatur überall gleich sind, wird in Plasmen zwischen den Temperaturen von Neutralteilchen und Ionen auf der einen Seite und den Elektronen auf der anderen Seite unterschieden. Vorausgesetzt dass die eingekoppelte Energie fast ausschließlich auf die Elektronen übertragen wird, berechnet sich die Energie wie folgt:

Die geleistete Arbeit (eingekoppelte Energie)  $W = e_0 E x$  mit  $x = 1/2 a t^2$  und  $a = e_0 E / m$  ergibt sich zu

$$W = \frac{(e_0 E t)^2}{2m} \quad 3.2.1$$

Aus dieser kinetischen Energie lässt sich auf die Temperatur der Elektronen schließen, unter der Annahme, dass keine bzw. nur vernachlässigbar kleine Anteile kinetischer Energie bei elastischen Stößen von Elektronen mit Neutralteilchen oder

Ionen übertragen wird. Die Ionen und Neutralteilchen bleiben daher relativ kalt, während Elektronentemperaturen bis über 20.000 K möglich sind. Die Elektronen besitzen eine sehr hohe Durchschnittsgeschwindigkeit, die sich unter Annahme einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgendermaßen berechnet:

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_e}} \quad 3.2.2$$

Die Ladungsträgerdichte  $n$ , also der Grad der Ionisierung des Gases dient als weiteres Merkmal um ein Plasma zu beschreiben. Es wird angenommen, dass es nur einstufige Ionisierungen nach dem Schema:  $A + e^- \rightarrow A^+ + 2 e^-$  und somit nur einwertige Ionen gibt. Damit entstehen zwei Ladungsträger in einer bimolekularen Bildungsreaktion. Es gilt:

$m_e$	Masse eines Elektrons
$n_{0,0}$	Dichte der Atome im Grundzustand
$n_{0,s}$	Dichte der Atome im angeregten Zustand „s“
$n_{1,0}$	Dichte der ionisierten Atome im Grundzustand
$g_s$	Entartungsgrad des Niveaus „s“
$E_{ion}$	Ionisierungsenergie
$E_{0,s}$	Anregungsenergie des Zustand „s“
$n_e$	Dichte der Elektronen

Tabelle 5 – Größen zur Plasmabeschreibung

Unter der Annahme einer Boltzmann – Statistik der Zustände gilt:

$$\frac{n_{0,s}}{n_{0,0}} = \frac{g_{0,s}}{g_{0,0}} e^{-\frac{E_{0,s}}{k_B T}} \quad 3.2.3$$

Die Überführung der Atome in Ionen erfolgt unter Zuführung der Ionisierungsenergie und der kinetischen Energie des freien Elektrons  $1/2mv^2$ . Ein Maß für den Grad der Ionisierung eines Gases gibt die SAHA Gleichung:

$$\frac{n_{1,0} * n_e}{n_{0,0}} = \frac{2g_{1,0}(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_{ion}}{k_B T}} \quad 3.2.4$$

Die daraus folgende vereinfachte SAHA-Gleichung (ohne Berücksichtigung der potentiellen Entartung von Zuständen) lautet für die Dichte der Elektronen:

$$n_e = \sqrt{n_0} e^{-\frac{E_{Ion}}{2k_B T_e}} \quad 3.2.5$$

Die speziellen Eigenschaften der dieser Arbeit zugrunde liegenden Mikrowellenplasmen, wie Anregung, physikalischer Reaktoraufbau, Elektronendichten u. a. werden in späteren Kapiteln im Detail betrachtet.

### 3.3 Chemische Grundlagen und „current state“

#### 3.3.1 Acetylsynthesen

Ethin (Acetylen) ist ein farbloses Gas. Es ist industriell von großer Bedeutung, da es die Ausgangsverbindung für die großtechnische Herstellung diverser wichtiger Grundchemikalien (siehe Abb. 9) ist. Es findet weiterhin in großen Mengen beim autogenen Schweißen Verwendung.

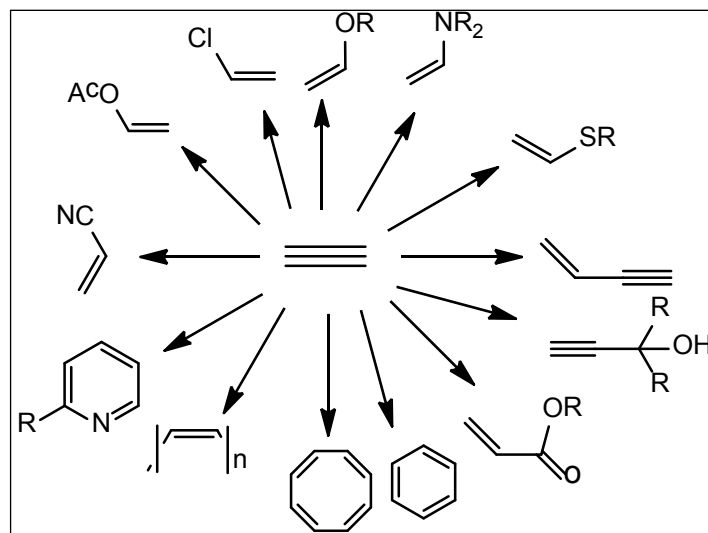
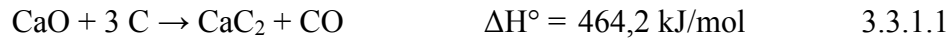


Abb. 9 - Verwendungspfade Acetylen

Die kommerzielle Produktion von Acetylen erfolgt im Wesentlichen auf zwei unterschiedlichen Wegen. Auf der einen Seite wird Acetylen aus Calciumcarbid ( $\text{CaC}_2$ ) gewonnen. Auf der anderen Seite wird Acetylen mittels Crack Prozessen gewonnen.

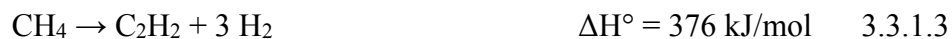
Beim klassischen Calciumcarbid – Verfahren muss im ersten Schritt das Calciumcarbid hergestellt werden. Bei diesem energieaufwendigen Schritt wird Calciumoxid mit Koks in einem Schmelzreduktionsofen bei 2000-2300 °C zu Calciumcarbid umgesetzt.



Das dabei gewonnen Calciumcarbid ist in der Regel noch stark verunreinigt. Anschließend wird in einem zweiten Schritt Calciumcarbid mit Wasser umgesetzt, wobei Acetylen und Calciumhydroxid entstehen.



Die Crack-Prozesse zur Herstellung von Acetylen unterscheiden sich im Wesentlichen durch die unterschiedliche Wärmezuführung. Dabei gibt es die Möglichkeit die Wärme chemisch durch Verbrennung (POC; BASF Verfahren)<sup>[40,41]</sup> oder elektrothermisch mit Hilfe von Lichtbögen (Hüls-Verfahren)<sup>[4]</sup> zur Verfügung zu stellen. Als Einsatzstoffe kommen im Prinzip diverse Kohlenwasserstoffe in Frage. Wegen der guten Verfügbarkeit wird heute allerdings im Wesentlichen Erdgas (Methan) als Edukt verwendet.



Die hohen Temperaturen (1200 – 1800 °C) in den Reaktoren nach der Pyrolyse des Methans machen es notwendig, das Produktgas sofort abzukühlen, da Acetylen sich andernfalls weiter in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzen würde. Für den Quenchprozess wird in der Regel Wasser eingesetzt.

Die großtechnischen Reaktoren produzieren ca. 1 t Acetylen pro Stunde mit Ausbeuten von 7 – 15 % Acetylen bezogen auf die Gesamtproduktverteilung.

Basierend auf kommerziellen Produktionsverfahren für Acetylen, insbesondere dem „Hüls-Prozess“ ist eine Vielzahl an nachfolgenden Arbeiten und Forschungen entstanden, um effektivere und weniger energieintensive Produktionsverfahren zu entwickeln. Im Jahr 1990 wurde am Kurchatov Institut ein Verfahren entwickelt, welches im „nicht – Gleichgewichts“ Mikrowellenplasma

Acetylen produziert. Das Produktgas enthielt 22 % Acetylen (88 %, norm.). Allerdings ist nicht beschrieben, inwiefern die Rußbildung in der Produktberechnung berücksichtigt wurde. Im RITE (Kyoto) wurde mit Hilfe von hochfrequent gepulsten Funkenentladungen<sup>[3,6]</sup> Acetylen mit Selektivitäten um 92 % und normierten Ausbeuten bis zu 92 % erhalten. Heintze et al.<sup>[1,5,41]</sup> haben Verfahren beschrieben mittels gepulsten Mikrowellenplasmen Acetylen mit Ausbeuten um 80 % (norm.). Sie stellen insbesondere den Vorteil des Einsatzes eines gepulsten Mikrowellenplasmas dar. Shuanghui et al.<sup>[42]</sup> haben die Methankonvertierung in einer Bogenentladung in Gegenwart von Argon untersucht. Allerdings ist keine hohe Selektivität in Bezug auf Acetylen beschrieben. Vielmehr entsteht in guten Ausbeuten eine Mischung von C<sub>2</sub> Kohlenwasserstoffen. Herauszuheben ist die Arbeit von Shen et al.<sup>[14,43]</sup>. Sie haben bei einer Methankonversionsrate von über 90 % Ausbeuten von ca. 89 % (norm.) erhalten. Des Weiteren ist die Arbeit von Lee et al.<sup>[44]</sup> hervorzuheben. Unter dem Einsatz von Platinkatalysatoren ist es gelungen den Schwerpunkt der Produktverteilung weg vom Acetylen und hin zum Ethen und Ethan zu verschieben. Allerdings muss erwähnt werden, dass hierfür ein sogenannter Hybridreaktor verwendet wurde, der eine Bogenentladung mit einem Hydrierungsreaktorbett kombiniert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aktuell diverse vielversprechende Forschungsergebnisse für eine energie- und kostenärmere Acetylen synthese vorliegen. Allerdings werden keine Ergebnisse publiziert, die großtechnisch einsetzbar wären. Die meisten veröffentlichten Arbeiten befassen sich mit Mikroreaktoren und äußerst geringen Volumenströmen, die von einer großtechnischen Nutzung sehr weit entfernt sind.

### 3.3.2 Steam Reforming (SR)

Der klassische Industrieprozess ist seit Jahren erfolgreich etabliert und wurde vielfach von diversen Arbeitsgruppen untersucht und soll an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden.

Der Gedanke, Plasmakatalyse für SR einzusetzen und dabei geringe Energiemengen der Energie, die für die Plasmaerzeugung notwendig ist, für die SR Reaktion einzusetzen, wurde von Forschern des Kurchatov Institutes<sup>[45]</sup> beschrieben. Nur ca. 5- 10 % der eingesetzten Energie wurden in Form eines gepulsten

Mikrowellenplasmas den auf 500-570 °C aufgeheizten Reaktanden zugeführt. Am GREMI<sup>[46]</sup> wurde untersucht, welchen Einfluss gliding arc (GA) Plasmen auf SR haben. Es wurden nicht thermische Plasmen mit thermischen Plasmen verglichen und es konnte herausgestellt werden, dass nicht thermische Plasmen eher geeignet sind, Methan mit Wasserdampf zu CO und H<sub>2</sub> umzusetzen. Trotzdem scheint auch unter optimalen Reaktionsbedingungen die Methanpyrolyse favorisiert zu sein. Forscher bei SIEMENS<sup>[47]</sup> haben mit Hilfe eines DBD Reaktors die Energiebilanzen der Plasma – SR untersucht. Sie fanden heraus, dass lediglich 3 % der eingesetzten Plasmaenergie in chemische Energie für die SR umgesetzt wurden. Dabei scheint die Konversion des Methans der des Wasserdampfes stark favorisiert zu sein. Der Großteil der Plasmaenergie floss in die Anregung von Vibrationsschwingungen der Eduktmoleküle. Die wesentliche Reaktion schien dabei die elektroneninduzierte Wasserstoffabspaltung vom Methan gewesen zu sein:

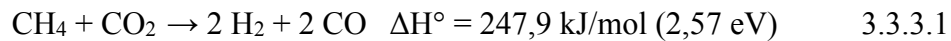


Im Wesentlichen rekombinierten die gebildeten Radikale wieder. Auch die gebildeten Hydroxylradikale trugen lediglich zur Bildung von Methylradikalen bei, so dass im Ergebnis eine deutlich höhere Ausbeute an C2 Spezies gefunden wurde als an Wasserstoff. Auch Zhang et al.<sup>[48]</sup> fanden mittels DBD relativ niedrige Konversionraten (10-20 %), mit den Hauptprodukten C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und H<sub>2</sub>. Eine CO Selektivität konnte nur mit < 5% gefunden werden. Auch der Einsatz von Mikrowellenplasmareaktoren<sup>[49]</sup> bestätigte die Konkurrenzreaktion zwischen der CO Produktion und der Pyrolyse. Lediglich bei einem Verhältnis von H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3 war die Selektivität der CO Bildung höher als die der Kohlenstoffbildung.

Die vielversprechendsten Ergebnisse lieferten Versuche, bei denen Plasmareaktoren mit Katalysatoren kombiniert wurden<sup>[50-52]</sup>. Es wurden deutlich bessere Methankonvertierungsraten erreicht und vielfach wurde CO als Hauptprodukt erhalten. Allerdings stellt die Bildung von Kohlenstoffablagerungen große Probleme dar. Die Inaktivierung der Katalysatorbetten war die häufige Folge. Des Weiteren scheint vielfach das Plasma lediglich den Zweck der Aufheizung des Reaktorgases zu erfüllen, ohne dabei die gewünschten Reaktionen zu aktivieren bzw. zu katalysieren.

### 3.3.3 Carbon Dioxide Dry Reforming (CDR)

Die größte Motivation, Methan mit CO<sub>2</sub> zu Synthesegas umzusetzen liegt einerseits in der politisch getriebenen CO<sub>2</sub> Debatte zur Einsparung dessen Emissionen und dem Fakt, dass Biogas und „off-gas“ von Abfalldeponien häufig fast gleich große Anteile an CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> haben und eine gemeinsame Nutzung auf der Hand liegt. Ziel ist es Methan mit Kohlenstoffdioxid zu oxidieren:



Ein großer Vorteil der CDR im Vergleich zu SR stellt der hohe CO Anteil des entstandenen Synthesegases dar, der fast optimal für eine anschließende FTS wäre. Konsequenterweise ist die CDR deshalb in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der Forschung gerückt. Erwähnenswert erscheinen dabei die Arbeiten von Ghorbanzadeh et al.<sup>[9,53]</sup>. Methan wurde mittels einer gepulsten Glimmentladung unter Atmosphärendruck mit Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Konversionsraten von ca. 25 % konnten nachgewiesen werden. Die Änderung der Pulsenergie brachte eine zusätzliche Verbesserung der Konversionsrate auf 30 %. Die Autoren vermuten die hohe Pulsfrequenz als Hauptgrund für eine gute Aktivierung von Kohlenstoffdioxid, da diese besonders die Vibrationsschwingungen des Moleküls anregte.

Besonderes Augenmerk liegt allerdings auf den Arbeiten von Oberreuther et al.<sup>[11-13]</sup>. Die Autoren haben mit CYRANNUS® Plasmaquellen mit Mikrowellenanregungsfrequenzen von 2,45 GHz und 915 MHz die gute Anregung von Kohlenstoffdioxid zeigen können. Maximale Konversionsraten von 95 % wurden beschrieben, im Falle eines C/O Verhältnisses von eins. Dem Prozessgas wurde zusätzlich Argon zugeführt. Die Rußbildung stellte allerdings auch bei diesen Arbeiten noch ein Problem dar. Der notwendige Energiebedarf war bedeutend niedriger als bei vergleichbaren DBD Reaktoren, so dass ca. 60 % der elektrischen Energie in chemische Energie umgewandelt werden konnten. Zusätzlich wurde von den Autoren die Möglichkeit der großtechnischen Nutzung des entwickelten Prozesses skizziert. Auf die genaue Funktionsweise des MW-Reaktors soll in späteren Kapiteln noch eingegangen werden.

### 3.3.4 Chemical Vapor Deposition (CVD)

CVD (chemische Dampfphasenabscheidung) ist eine weit verbreitete Methode zur Erzeugung dünner Schichten auf unterschiedlichsten Oberflächen. Dadurch werden die Eigenschaften wie Leitfähigkeit, chemische Resistenz oder Lumineszenz des beschichteten Materials verändert. Für die CVD gibt es unterschiedlichste Methoden, wobei insbesondere die plasmagestützte CVD viele Vorteile liefert. Durch Zünden eines Plasmas oberhalb des zu beschichtenden Materials, wird dieses weniger stark thermisch belastet. Dabei ist insbesondere der Einsatz der CVD zum Diamantwachstum auf Oberflächen von großem wissenschaftlichem Interesse.

Arbeitsgruppen um Butler et al.<sup>[54]</sup>, Gorbachev et al.<sup>[55]</sup>, Mankelevich et al.<sup>[56,59]</sup>, Lee et al.<sup>[57]</sup> und Ashfold et al.<sup>[58]</sup> haben intensiv an der Aufklärung der Beschichtungsmechanismen, der Verbesserung und Optimierung der Reaktoren und der chemischen Vorgänge in den Gasphasen und im Plasma gearbeitet. Im Ergebnis dieser Arbeiten sind heute verschiedene Prozesse zur Diamant - Oberflächenbeschichtung mittels MW Plasmen industriell anwendbar, wie zum Beispiel die Beschichtung von Silicium Wafern. Eine weiterführende Anwendung der CVD mit MW Plasmen ist das Kristallwachstum. Neben der Beschichtung von Oberflächen mit diamantoiden Strukturen bzw. der Beschichtung von Werkzeug mit Diamant im technischen Maßstab lassen sich auf geeigneten monokristallinen Unterlagen auch Diamanten züchten, die für die Anwendung in der Schmuckindustrie geeignet sind. Gewichte von mehr als 1 ct sind technisch machbar. Im Gegensatz zu HPT Diamantwachstumsverfahren bieten die MW basierten Plasmaverfahren den Vorteil eines deutlich geringeren Energieeinsatzes und der Möglichkeit größere Diamanten zu erhalten.

### 3.3.5 Swan Banden

Die Swan Banden sind nach dem schottischen Physiker William Swan benannt, der sie im 19. Jahrhundert erstmals untersuchte. Die Swan Banden sind charakteristische Kohlenstoffspektren insbesondere des Radikals  $C_2$  und sind besonders im Spektrum von Kohlenstoffsternen zu beobachten. Johnson<sup>[60]</sup> und



Pretty<sup>[61]</sup> haben die genaue Struktur der Spektren schon im frühen 20. Jahrhundert untersucht und den Banden die Übergänge zugeordnet.

Die Swan Banden lassen sich auch im Bunsenbrenner bei der Verbrennung von Butangas beobachten. Sie können als Nachweis der Existenz bestimmter Kohlenstoffspezies herangezogen werden und helfen somit bei der Aufklärung von chemischen Mechanismen und Vorgängen in Plasmen.

### 3.4 Prozessbeschreibung und Evaluierung

Im Folgenden soll definiert werden, welchen Bezug Größen wie Konversionsrate, Ausbeute und Selektivität haben und wie sie im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden. Leider wird aus einigen publizierten Arbeiten nicht klar, wie diese Stoff- und Reaktionsgrößen jeweils berechnet wurden, so dass Vergleiche mit diesen nicht immer einfach und eindeutig sind.

#### 3.4.1 Stoffbilanzen: Konversionsrate, Ausbeute und Selektivität

Die Konversionsrate einer Komponente beziehungsweise eines Eduktes beschreibt den Anteil des Eduktes, der in irgendein Produkt umgewandelt wird. Dazu ist es notwendig, die Stoffströme möglichst genau zu messen. Das heißt, es muss einerseits gemessen werden, welcher Volumenstrom bezogen auf das Edukt in den Reaktor hinein kommt, und wie hoch die Konzentration des Eduktes im Produktstrom, der den Reaktor verlässt noch ist. So lässt sich die Konversionsrate als Konzentration des Eduktes am Reaktor Ein- und Ausgang ausdrücken:

$$Konv. (CH_4) = 1 - \frac{[CH_4]_{out} * total\ flow\ out}{[CH_4]_{in} * total\ flow\ in} \quad 3.4.1$$

Zieht man die Konzentration für die Berechnung nach 3.4.1 heran, muss beachtet werden, dass sich der Gesamtvolumenstrom also auch die Gesamtzahl der Moleküle durch die Reaktion nicht verändern darf. Bei der Konvertierung von Methan zu Acetylen und Wasserstoff, verändert sich allerdings der Gesamtvolumenstrom. In diesem Fall muss das relative Maß der Volumenstromveränderung bei der

Konzentration mit eingerechnet werden, andernfalls führt die Gleichung 3.4.1 zu Ergebnissen, die zu hoch sind.

Die Ausbeute einer chemischen Reaktion, beziehungsweise eines Produktes ist beschrieben als Menge oder Konzentration eines Produktes in Relation zu seiner theoretischen Konzentration unter Einbeziehung der Reaktionsgleichung. Im Rahmen dieser Arbeit wird häufig der Begriff der normierten Ausbeute herangezogen. Dabei handelt es sich um eine relative Darstellung der Ausbeute. Dabei wird die theoretische Ausbeute 100 % gesetzt und andere Reaktionsprodukte nicht berücksichtigt. Für den Fall der Methankonvertierung heißt das: Es entstehen 3 Mol Wasserstoff und 1 Mol Acetylen. Das Produktverhältnis beträgt demnach 3:1. Eine Ausbeute von 25 % Acetylen ist maximal möglich. Die normierte Ausbeute für Acetylen wird nun gleich 100 % gesetzt, so dass 25 % reale Ausbeute gleich 100 % normierter Ausbeute entsprechen.

Die Ausbeute an Kohlenstoffspezies berechnet sich wie folgt:

$$Y(C_xH_y) = \frac{\frac{1}{x}[C_xH_y]_{out} * total\ flow\ out}{[CH_4]_{in} * total\ flow\ in} \quad 3.4.2$$

Analog dazu gilt für die Ausbeute an Wasserstoff:

$$Y(H_2) = \frac{[H_2]_{out} * total\ flow\ out}{\left\{ \frac{1}{2}[CH_4]_{in} + [H_2O]_{in} \right\} * total\ flow\ in} \quad 3.4.3$$

Als letztes wichtiges Kriterium zur Beschreibung der Stoffbilanzen soll die Selektivität genannt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass neben den Hauptprodukten, die in der standardisierten Reaktionsgleichung genannt sind noch weitere Nebenprodukte entstehen. Nun beschreibt die Selektivität das Verhältnis des (gewünschten) Hauptproduktes zu den verschiedenen Nebenprodukten. Zurückkommend auf den Fall der Acetylensynthese durch Methankonvertierung stellt Acetylen das gewünschte Hauptprodukt dar. Nebenprodukte sind dabei zum Beispiel Ethan oder Ethen. Es kann folgendermaßen berechnet werden:

$$S(C_xH_y) = \frac{\frac{1}{x}[C_xH_y]_{out} * total\ flow\ out}{[CH_4]_{in} * total\ flow\ in - [CH_4]_{out} * total\ flow\ out} \quad 3.4.5$$

Aus Gleichung 3.4.5 folgt, dass eine hohe Selektivität nicht zwingend eine hohe Ausbeute nach sich zieht. Allerdings bedeutet eine hohe Ausbeute automatisch auch eine hohe Selektivität.

### 3.4.2 Energiebilanzen: Energiebedarf und Energieeffizienz

Die Berechnung des Energiebedarfs zur Betreibung des Reaktors lässt sehr viele Optionen offen. Zur Bilanzierung der eingesetzten Energie können beliebig große Bilanzkreise gezogen werden. Die Grundlage der Berechnung des Energiebedarfs des Reaktors umfasst lediglich die Menge an elektrischen Strom, die direkt zur Aufrechterhaltung des Plasmas in Relation zum Eduktvolumenstrom im Reaktor notwendig ist. Der spezifische Energieeinsatz (SEI – specific energy input) berechnet sich nach:

$$SEI = \frac{\text{plasma power}}{[CH_4]_{in} * \text{total flow in}} \quad 3.4.6$$

Die Berechnung des Anteils an eingesetzter elektrischer Energie, die notwendig ist zur Konvertierung des Eduktes wird nachfolgend dargestellt:

$$E_{conv.} = \frac{\text{plasma power}}{[CH_4]_{in} * \text{total flow in} - [CH_4]_{out} * \text{total flow out}} \quad 3.4.7$$

Insbesondere in Bezug auf die Acetylsynthese oder die Synthesegasproduktion ist in der Literatur vielfach der spezifische Energiebedarf (SER – specific energy requirement) beschrieben. Er gibt ein Maß für den Bedarf an Energie pro Produktanteil. Als Beispiel sei die Berechnung des SER für die Synthesegaserzeugung genannt:

$$SER = \frac{\text{plasma power}}{\{[H_2]_{out} + [CO]_{out}\} * \text{total flow out}} \quad 3.4.8$$

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Prozessbeschreibung ist der Wirkungsgrad des Reaktors bzw. des Verfahrens. Dabei gilt es zu beachten, dass es grundsätzlich zwei Berechnungsmöglichkeiten gibt. Eine basiert auf den unteren Heizwerten (=Brennwert; lower heat value – LHV), während die zweite Variante die Enthalpieänderung berücksichtigt:

$$\eta = \frac{\text{LHV of products}}{(\text{plasma power} + \text{LHV of reactants})} \quad 3.4.9$$

Insbesondere bei der Berechnung des Wirkungsgrades gilt es zu beachten, dass die eingesetzte elektrische Energie nicht zu 100 % in Plasmaenergie umgesetzt werden kann. Hierbei treten die ersten Wirkungsgradverluste auf. Daher erscheinen Wirkungsgrade in einzelnen Literaturstellen von über 80 % als eher unrealistisch bzw. sind die Verluste der Energieumwandlung eventuell nicht berücksichtigt.

### 3.5 Messtechnik

Die Entwicklung eines Syntheseweges bzw. eines chemischen Reaktors zur Umsetzung von gasförmigen Edukten stellte eine große Herausforderung dar, zumal der Großteil der Versuche bei der Firma *iplas GmbH* in Troisdorf (bei Köln) durchgeführt wurde und detaillierte Analysen in den Laboren der *BEGA.tec GmbH* durchgeführt werden mussten. Um möglichst kurzfristig auf die Resultate der Änderung von verschiedenen Eingangsgrößen des Reaktors reagieren zu können, war es notwendig, eine *online* Analytik als Prozessbegleitung aufzubauen. Unumgänglich war die Implementierung eines Prozessgaschromatographen zur permanenten Überwachung der Produktzusammensetzung. Somit konnte einerseits die Qualität der eingesetzten Edukte kontrolliert werden und andererseits die Veränderung der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktorbedingungen beobachtet werden. Zusätzlich wurde das Plasma mit Hilfe von optischer Spektroskopie beobachtet, was gewisse Rückschlüsse auf die Vorgänge im Plasma zuließ. Eine massenspektrometrische *online* Überwachung der Produkte rundet die prozessbegleitende Analytik ab. Während des Prozesses genommene Einzelproben konnten in sogenannten Lindebags transportiert und mit weiteren gaschromatographischen Methoden untersucht werden. Im Folgenden werden die einzelnen Analysegeräte und Methoden kurz vorgestellt:

Der Prozessgaschromatograph ist von der Firma *SIEMENS* entwickelt und gebaut worden und wird mit der Bezeichnung *SITRANS CV* vertrieben. Für diese Arbeit wurde mit der Firma *Marquis GmbH* eine spezielle Applikation entwickelt und gebaut. Die Abbildung 10 stellt das Trennsystem schematisch dar.

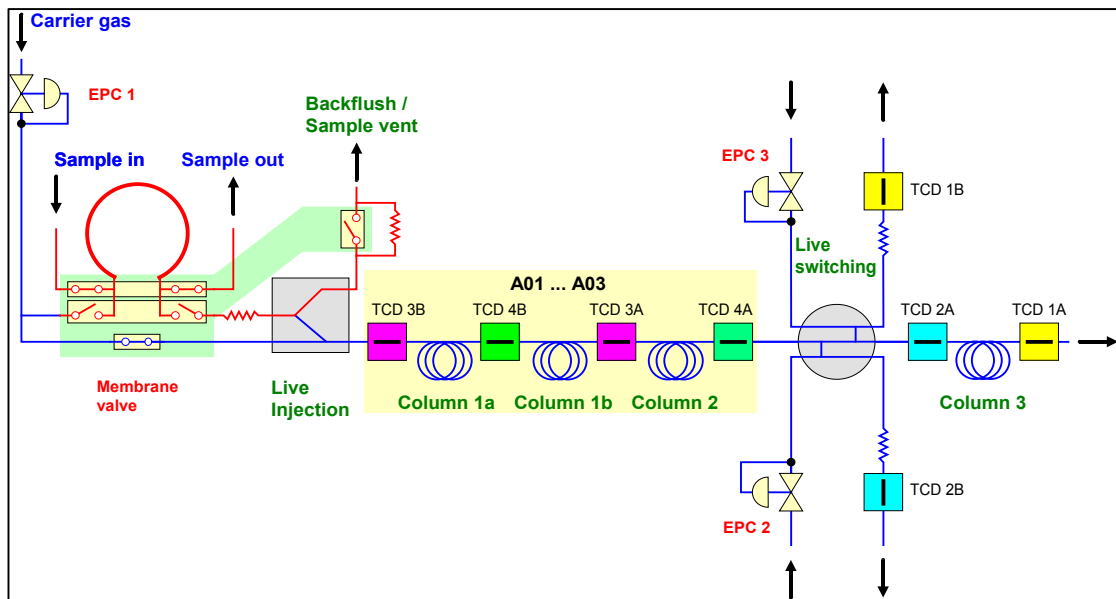


Abb. 10 – Trennsystem Prozessgaschromatograf

Das zu messende Gas wird mit Hilfe einer Pumpe aus dem Reaktorausgang entnommen und dem PGC mit einer speziellen Probenaufschaltung zugeführt. Die Probe wird mittels der SIEMENS AG eigenen „Live-Dosierung“ dem Trennsystem zugeführt. Die messbaren Komponenten sind Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Propan, n-Butan, i-Butan, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid.

Die höheren Kohlenwasserstoffe ab Propan werden über CPSil – Trennsäulen (column 1a +1b) getrennt. Die anderen Komponenten passieren diese Säule ohne Trennung. Die PoraBond Q Trennsäule (column 2) ist für die Trennung von Kohlenstoffdioxid und den C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen zuständig. Die übrigen sogenannten Permanentgase werden mittels der „Live-Schaltung“ auf die Column 3 dosiert. Auf dieser Molsiebsäule 5Å (column 3) wurden die Permanentgase getrennt. Das Temperaturprogramm lief isotherm bei 60°C mit einer Analysenzeit von 200 s.

Zur Detektion von Sauerstoff, Helium, Wasserstoff, Methan und Kohlenstoffmonoxid in den Linde Bags wurde ein Gaschromatograph HP5890 Series 2 eingesetzt. Die Detektion erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Als Trägergas wurde Stickstoff eingesetzt. Die eingesetzte Trennsäule war eine Molsiebkapillarsäule (Poraplot Q) des Herstellers Chrompack. Die Säulendimensionen waren:

- Molsieve 5Å; 25 m (Length) x 0,53 mm (ID) x 20 µm (Film)

Die Injektortemperatur lag bei 150 °C und die Temperatur der Probenschleife bei 125 °C. Der Detektor wurde auf 200 °C geheizt. Das Ofentemperaturprogramm hatte folgenden Verlauf:

- Initial Temp.: 40 °C; Initial Time: 5 min
- Rate: 10 °C/min; Final Temp.: 200 °C, 3 min

Der Säulenvordruck (Column Head Pressure) war auf 8 psi bei 40 °C eingestellt. Der Total Flow lag bei 45 cm/sec. Der WLD wurde auf negative Polarität und hohe Empfindlichkeit eingestellt. Aus den dargestellten GC Parametern ergab sich eine Gesamtlaufzeit pro Analyse von 24 min.

Zur Detektion der niedermolekularen Kohlenwasserstoffe wurde ein Gaschromatograph der Firma *Agilent* HP5890 *Series 2* eingesetzt. Die Detektion wurde mittels FID realisiert. Als Trennsäule wurde von der Firma *J&W Scientific* die spezielle PLOT-Säule *GS-GASPRO* benutzt. Folgende Säulendimension kam bei der Analyse der Produktgemische zum Einsatz:

- GS-GASPRO; 30 m (Length) x 0,32 mm (ID)

Die Injektortemperatur lag bei 250 °C und die Temperatur der Probenschleife bei 125 °C. Das Ofentemperaturprogramm hatte folgenden Verlauf:

- Initial Temp.: 40 °C; Initial Time: 2 min
- Rate: 10 °C/min; Final Temp.: 250 °C, 4 min

Der Säulenvordruck (Column Head Pressure) war auf 0,87 bar bei 40 °C eingestellt. Der Total Flow lag bei 3 ml/min (44 cm/sec), die Injektion erfolgte mit Split im Verhältnis 1:1. Aus den dargestellten GC Parametern ergab sich eine Gesamtlaufzeit pro Analyse von 27 min.

Zur Identifikation von leichtflüchtigen Komponenten in wässrigen Medien stand ein Agilent Gaschromatograph HP5890 *Series 2* mit FID und Elektroneneinfangdetektor (ECD) zur Verfügung. Die Injektion der Proben erfolgte mittels statischer Headspace mit einem G1888 Headspaceprobengeber (Fa. *Agilent*).

Zehn Milliliter einer wässrigen Probe wurden in ein Rollrandgläschen gefüllt und anschließend mit Septum verschlossen. Das Gläschen wurde für 45 min auf 80 °C temperiert und anschließend der Dampfraum über der Flüssigkeit injiziert. Die Trennung der Proben erfolgte auf einer polaren Trennsäule der Firma *phenomenex*<sup>®</sup>.

- ZB-624; 60 m (Length) x 0,32 mm (ID) x 1,80 µm (Film)

Die Injektortemperatur lag bei 225 °C und die Temperatur der Probenschleife bei 95 °C. Die Transferline zum Injektor wurde auf 105 °C geheizt. Das Ofentemperaturprogramm hatte folgenden Verlauf:

- Initial Temp.: 50 °C; Initial Time: 12 min
- Rate 1: 6 °C/min; Final Temp.: 60 °C, 3 min
- Rate 2: 15 °C/min; Final Temp.: 205 °C; 18.67 min

Der Säulenvordruck (Column Head Pressure) war auf 21 psi bei 50 °C eingestellt. Die Injektion erfolgte mit einem Splitverhältnis von 10:1. Aus den dargestellten GC Parametern ergab sich eine Gesamtlaufzeit pro Analyse von 45 min.

Des Weiteren stand ein HP7890 Gaschromatograph mit MSD für routinemäßige Untersuchungen zur Verfügung.

Für die optische Spektroskopie stand ein Spektrometer der Firma *IFU GmbH* zur Verfügung. Die Spektren wurden im Bereich zwischen 380 und 700 nm aufgenommen.

## 4. Ergebnisse und Diskussionen

### 4.1 Aufbau und technische Grundlagen

In den anschließenden Abschnitten werden die Konzepte und technischen Realisierungen der verschiedenen Reaktoren dargestellt, die im Laufe der Vielzahl an Versuchen konzipiert und aufgebaut wurden. Der Konstruktion lagen folgende Anforderungen zugrunde:

- Große Beständigkeit gegen zum Teil sehr hohe Temperaturen
- Hohes Maß an Flexibilität bezogen auf Durchflüsse, Volumenströme und die Wahl verschiedener Eduktgase
- Die Möglichkeit schnelle und prozessbegleitende Analytik zu implementieren
- Volumenströme und eingekoppelte Leistungen sollten im großtechnischen Maßstab ermöglicht werden

Auf der Basis dieser Anforderung wurden mehrere verschiedene Gesamtsysteme mit unterschiedlichen Leistungseinkopplungen, unterschiedlichen Anregungsfrequenzen sowie Volumenströmen und Strömungseigenschaften aufgebaut. Im Ergebnis wurde eine feldversuchsfähige Anlage entwickelt, die im Stande war, Volumenströme im Bereich bis zu 300 m<sup>3</sup>/h zu verarbeiten und dabei eine Leistung von höchstens 100 kW in das Mikrowellenplasma einzukoppeln.

#### 4.1.1 HV Reaktor mit Zündkerzen und eigener HV Quelle

Zum Aufbau eines funktionstüchtigen Reaktors zur Umsetzung von Methan wurde im ersten Schritt ein Reaktor geplant, der „inline“ also im strömenden Gas ein Plasma generiert. Hierzu sollten Stahlrohre verwendet werden, in die handelsübliche Zündkerzen geschraubt wurden. Da die Reaktion abhängig von Frequenz und Leistungseintrag des Plasmafunken ist, musste eine Hochfrequenzquelle konstruiert werden, die regelbar und langlebig war. Der Aufbau der Hochfrequenzquelle sollte modular gestaltet werden, da somit die Möglichkeit bestand, bei dem Ausfall eines Moduls den Plasmareaktor trotzdem weiter betreiben zu können. Im Idealfall stehen mit allen funktionierenden Modulen über 100 % des notwendigen Leistungsumfanges zur



Verfügung, so dass der Ausfall eines Moduls unproblematisch kompensiert werden könnte.

Als Spannungsversorgung wurde ein in der Ausgangsspannung zwischen 3 - 24 V regelbares Wechselstromnetzteil verwendet. Als Hochfrequenzquelle wurde ein Frequenzgenerator NE 555 der Firma ST Microelectronics verwendet. Der NE 555 ist ein elektronisches Bauteil, welches einen integrierten Schaltkreis (IC = integrated circuit) darstellt. Er liefert einen Rechteckimpuls mit einer variablen Frequenz zwischen 5 und 15 kHz. Der Frequenzgenerator stellt das zentrale Bauelement des Steuerstromkreises dar, welcher über einen weiteren Schalter den Laststromkreis hochfrequent schaltet.

Als Schalter wurde anfänglich ein elektronisch gesteuerter mechanischer Schließer der Firma Crydom verwendet. Dieser Schalter sollte als Bindeglied zwischen dem Steuerstromkreis und dem Laststromkreis dienen. Er schaltet bei einem positiven Impuls am digitalen Eingang den Laststromkreis zu. Aufgrund der Masseträgheit bei sehr hoher Frequenz funktionierte der Schalter nicht erwartungsgemäß. Im zweiten Schritt wurde ein Transistor der Firma International Rectifier (IRFP 460) verwendet.

Der Laststromkreis wurde dem Zündsystem eines handelsüblichen Kraftfahrzeuges mit Otto – Motor nachempfunden. Das heißt es kamen entsprechende Zündspulen und ein Kondensator zum Einsatz. Das hochfrequente Zu- und Abschalten des Laststromkreises führt zum dem schnellen Auf- und Abbauen eines Magnetfeldes in der Zündspule. Damit wird eine Hochspannung im Sekundärstromkreis der Zündspule aufgebaut, welche sich über die Elektroden der Zündkerzen in Form einer Plasmafunkenentladung abbaut. Aufgrund der enorm vielen Schaltvorgänge bzw. hohen Frequenzen, mussten die diversen Bauteile (Transistor, Brückengleichrichter) mit entsprechenden Kühlelementen gekühlt werden.

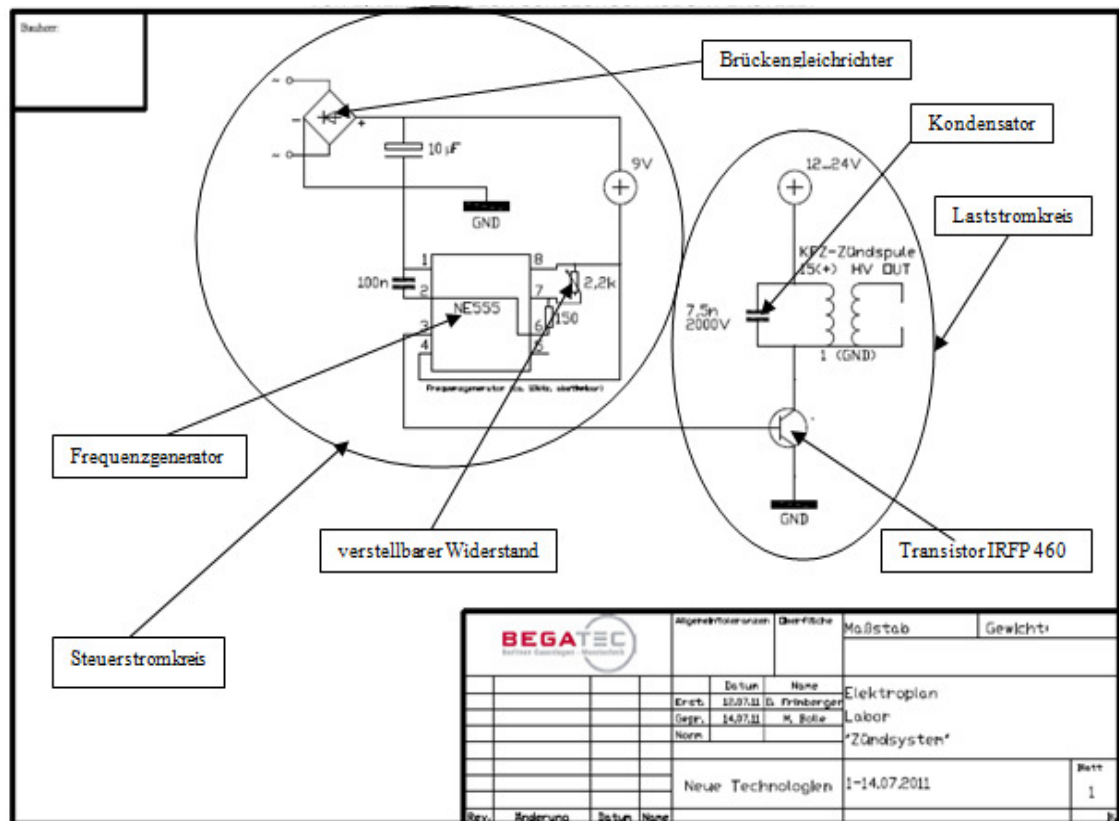
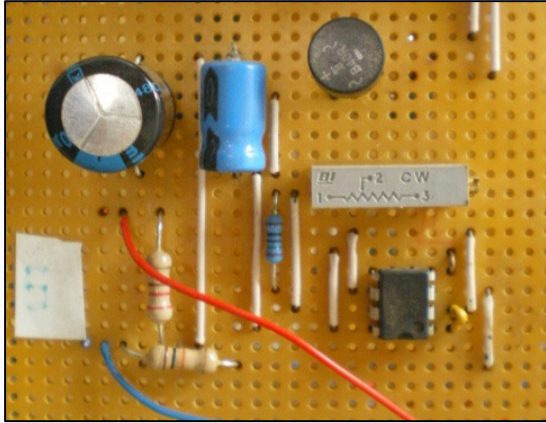
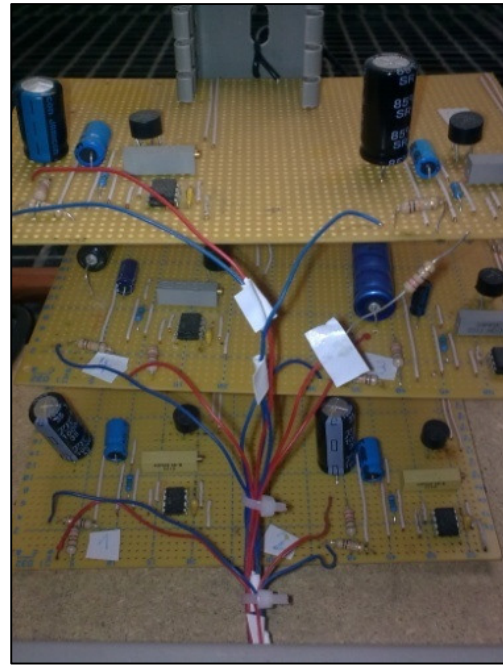


Abb. 11 – elektrischer Schaltplan HV Generator

Der elektrische Schaltplan des Hochspannungsgenerators ist in Abbildung 11 dargestellt. Er zeigt den schematischen Aufbau des Steuer- und des Laststromkreises. Um eine möglichst hochwertige Gleichspannung (möglichst kleiner Wechselspannungsanteil) für den IC zu erhalten, wurde ein Wechselspannungsnetzteil eingesetzt, wobei die Spannung anschließend mittels Brückengleichrichter gleichgerichtet wurde. Der IC stellt die zentrale Einheit des Steuerstromkreises dar. Dessen Ausgangssignal wurde mit einem verstellbaren Widerstand (150 Ohm) geregelt. Der verwendete Transistor schaltet abhängig von der Frequenz des Eingangsimpulses den Laststromkreis. Um den Transistor vor destruktiven Spannungsspitzen der Zündspulen zu schützen, wurde zusätzlich ein Kondensator an der Zündspule verbaut. Der Laststromkreis wurde mit einem 12 V Gleichspannungsnetzteil versorgt.

Abb. 12 – *Steuerstromkreis*Abb. 13 – *modulare Steuereinheit*

Die Abbildungen 12 und 13 zeigen Ausschnitte der Steuereinheiten. Für den Aufbau der Schaltungen wurden Lochleiterplatten verwendet. Abbildung 13 macht den geplanten modularen Aufbau deutlich. Dargestellt sind drei modulare Steuereinheiten. Jede Steuereinheit steuert vier Zündspulen, also auch vier Laststromkreise. Jede Zündspule wurde mit einem handelsüblichen Zündkabel und Zündkerzenstecker an eine Zündkerze gesteckt. Um den Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf die Konvertierung von Methan zu überprüfen, kamen Zündkerzen diverser Hersteller (Bosch, NGK, Beru) zum Einsatz. Dabei wurde auch der Unterschied zwischen Zündkerzen mit einer Masseelektrode und Zündkerzen mit mehreren Masseelektroden überprüft.

Bei der Durchführung der verschiedenen Versuche wurde besonderes Augenmerk auf die Sicherheit beim Arbeiten mit Hochspannung und brennbaren Gasen gelegt. Die Zündenergie für ein Methan / Sauerstoff Gemisch (Explosionsgrenze zwischen 4,4 – 16,5 % Methan in Luft) beträgt 0,29 mJ. Ein erzeugter Funke mit der Spannung von 4710 V, der Stromstärke von 2,4 mA für die Dauer von 1 ms hat bereits die Energie von 11,3 mJ und überschreitet die Zündenergie des Methan / Sauerstoffgemisches um ein Vielfaches.

## 4.1.2 Umsetzung von Methan im HV (Zündkerzen) Plasma

### 4.1.2.1 Spezieller Reaktoraufbau

Bei dem Design des Reaktors wurde insbesondere darauf geachtet, dass sich der Aufbau unproblematisch in die Infrastruktur eines Erdgas- bzw. Bioerdgasnetzes implementieren lassen würde.



Abb. 14 – zylindrischer Reaktor



Abb. 15 – quaderförmiger Reaktor

Es wurden zwei verschiedene Reaktorformen entworfen. Ein zylindrischer Reaktor (Abbildung 14) mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 100 cm sowie ein quaderförmiger Reaktor (Abbildung 15) mit verjüngten Endstücken. Im Endergebnis erwies sich die zylindrische Form als nicht praktikabel, da die gasdichte Abdichtung der eingeschraubten Zündkerzen nahezu unmöglich erschien. Demnach wurden die Versuchsreihen mit dem quaderförmigen Reaktor durchgeführt. Es wurden zwölf Zündkerzen verbaut. Jeweils drei Zündkerzen pro Fläche wurden schraubenförmig installiert.

Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 16 dargestellt. Als Versorgungsgas (Feedstock) wurde Erdgas mit einem Methananteil  $> 96\%$  verwendet. Erdgas ist im Vergleich zu reinem Methan ein recht preiswertes Gas und wurde wegen der guten Verfügbarkeit am BEGA.tec Standort in Berlin Schöneberg verwendet. Die genaue Zusammensetzung des Erdgases wurde im Vorfeld der Versuche umfassend bestimmt. Das Erdgas wurde mit Hilfe eines Kompressors in einem Flaschenbündel mit einem Druck von ca. 200 bar abgefüllt. Die Entnahme des Gases für die Versuche erfolgte mit Hilfe eines Druckminderers und eines nachgeschalteten Rotameters zur Abschätzung des Volumenstromes im Versuchsreaktor. Die Produktgasprobenahme wurde stichprobenartig in Linde Bags am Ausgang des Reaktors durchgeführt.

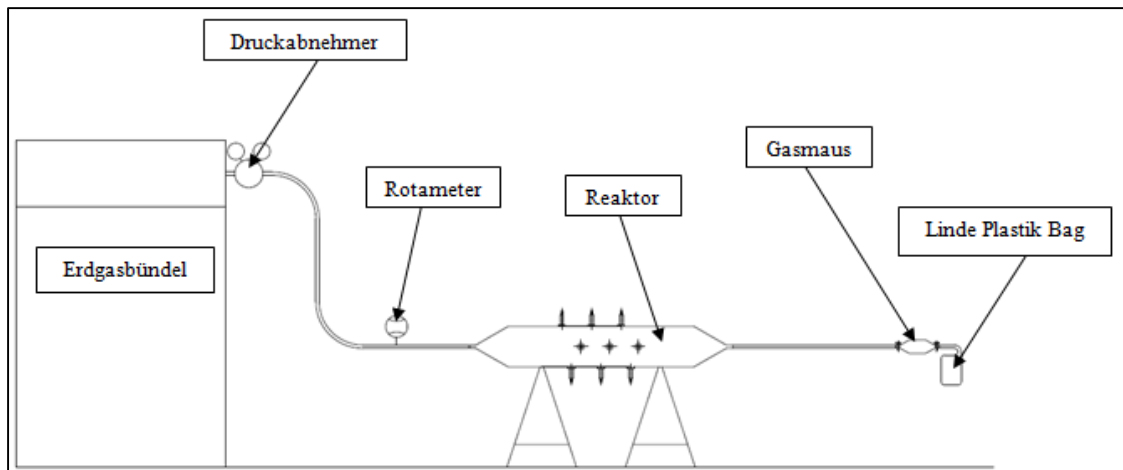


Abb. 16 – schematischer Aufbau des Versuchsreaktors

#### 4.1.2.2 Ergebnisse des HV (Zündkerzen) Plasmareaktors

Es wurden verschiedene Messreihen aufgenommen bei denen anfänglich die Abhängigkeit der Methankonvertierung vom Druck im Reaktor sowie vom Volumenstrom bestimmt werden sollte. Nach der ersten Messreihe stellte sich allerdings bereits heraus, dass Zündkerzen mit nur einer Masseelektrode für die Versuche unbrauchbar waren, da sie in äußerst kurzer Zeit verrußt waren und somit kein Funken mehr entstehen konnte. Deswegen wurden im Anschluss Zündkerzen mit vier Masseelektroden benutzt. Diese wurden trotzdem nach jeder Messreihe gereinigt, um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Die nachfolgenden Tabellen (Tabelle 6 und 7) stellen die Resultate von Ethen und Ethin im Produktgas in Prozent dar. Tabelle 6 stellt die gemessenen Ergebnisse für Ethen und Ethin bei einem Volumenstrom von 304 l/h in Abhängigkeit verschiedene Drücke dar.

Druck	Ethen	Ethin
[bar]	Volumenanteil in %	
0,8	0,013	0,014
1,2	0,016	0,020
1,6	0,020	0,041
2,0	0,022	0,050

Tabelle 6 - Volumenstrom 304 l/h Methan

Die Tabelle 7 stellt die gemessenen Ergebnisse für Ethen und Ethin bei einem Druck von 2,0 bar in Abhängigkeit verschiedene Volumenströme dar.

Volumenstrom	Ethen	Ethin
[l/h]	Volumenanteil in %	
76	0,033	0,101
152	0,029	0,073
228	0,026	0,061
304	0,022	0,050

Tabelle 7 - *Reaktordruck  $p = 2$  bar*

Grundsätzlich kann man feststellen, dass die Bildung von Ethen und Ethin in einer Hochspannungsplasmaentladung zu beobachten ist. Klar herausstellen lässt sich auch die Abhängigkeit der Produktkonzentration von dem Reaktordruck und vom Volumenstrom. Die Abbildung 17 und 18 verdeutlichen, den Anstieg der Produkte Ethen und Ethin bei sinkendem Volumenstrom und ansteigendem Druck.

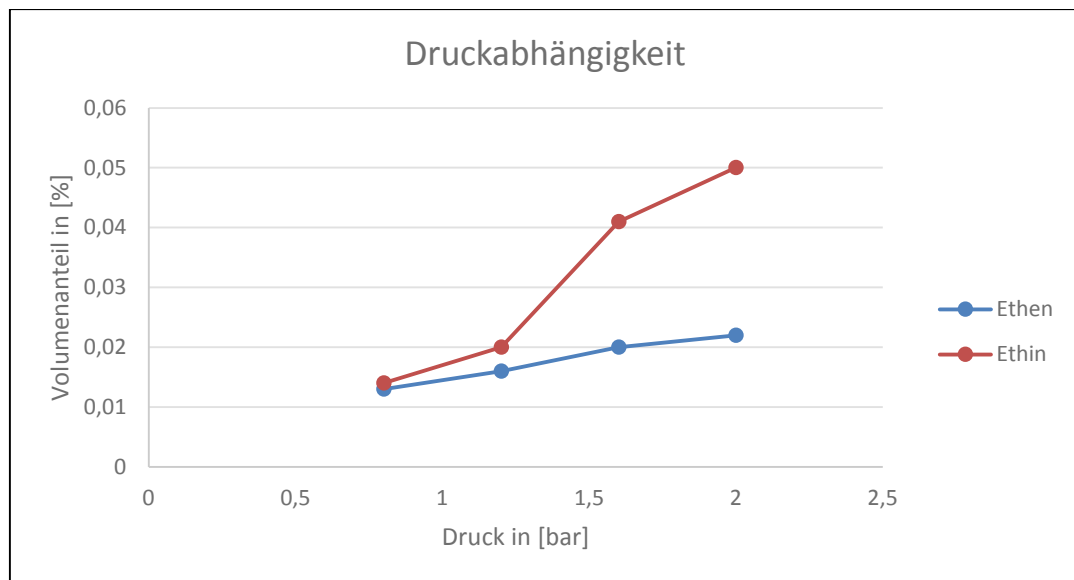


Abbildung 17 – *Einfluss des Druckes*

Die in Abbildung 17 dargestellte Abhängigkeit der Produktverteilung vom Druck verdeutlicht die Auswirkung von ansteigendem Druck im Reaktor. Da bei

zunehmendem Druck auch die Dichte und somit die Anzahl der Teilchen pro Volumen ansteigt, erhöht sich auch die Anzahl an Stößen und somit auch die Wahrscheinlichkeit von reaktiven Stößen. Im Ergebnis davon, erhöht sich der Volumenanteil bzw. die Konzentration von Acetylen im Produktgas.

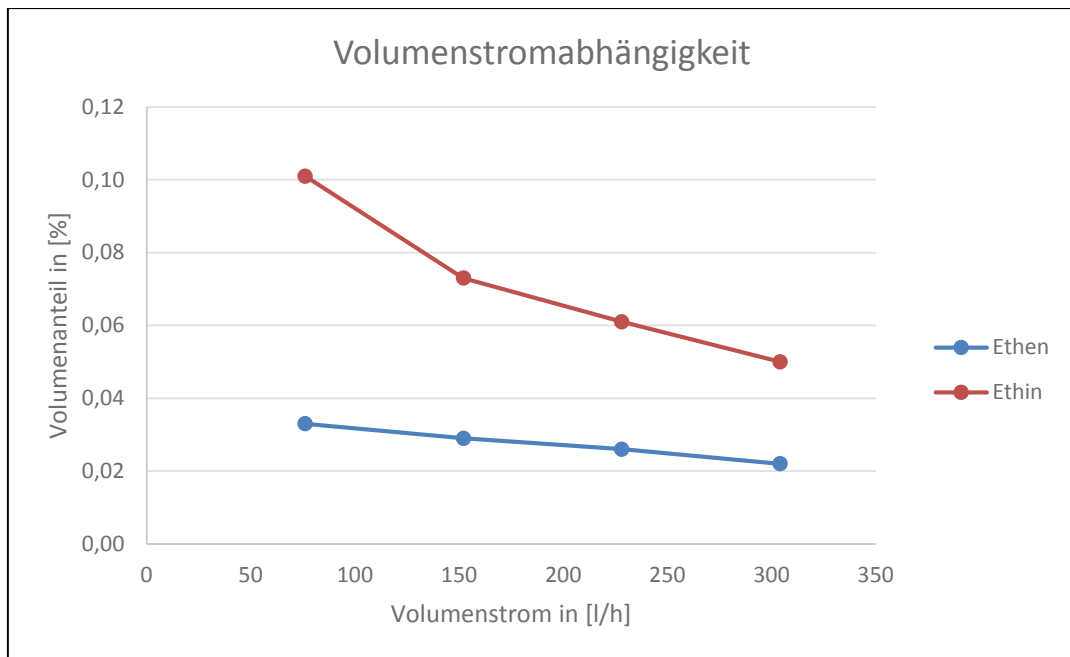


Abbildung 18 – Einfluss des Volumenstroms

Wird bei gleichbleibendem Druck der Volumenstrom im Reaktor verringert, erhöht sich die Verweilzeit der Moleküle im Bereich des Plasmas. Somit werden mehr Moleküle angeregt und der Volumenanteil bzw. die Konzentration von Ethen und Ethin im Produktgas steigen mit abnehmendem Volumenstrom.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die erhaltenen Anteile an Ethen und Ethin bei der Konvertierung von Methan im Zündkerzenplasmareaktor äußerst niedrig sind. Weiterführende Untersuchungen sollten mit diesem Reaktortyp nicht durchgeführt werden. Setzt man eine theoretisch gewünschte Umsetzung von ca. 50 m<sup>3</sup> Methan in ca. 25 m<sup>3</sup> Acetylen voraus, müsste der hier gewählte Reaktor ca. 400 Zündkerzen mit entsprechender oben dargestellter Hochspannungsversorgung haben. Damit erscheint die großtechnische Umsetzung dieses Ansatzes zur Konvertierung von Methan praktisch nicht umsetzbar.



### 4.1.3 Mikrowellenreaktor mit gepulster 3 kW Quelle

In verschiedenen vorangegangenen Arbeiten wurde explizit auf den Vorteil des Einsatzes einer gepulsten Mikrowellenquelle im Vergleich zu dem Einsatz einer „constant wave“ Quelle hingewiesen. Deshalb wurden mehrere Versuchsreihen mit gepulsten Mikrowellenplasmen durchgeführt. Hierfür stand ein Generator zur Verfügung, der eine maximale Pulsleistung  $P_{max}$  von 3 kW hatte und die Leistungspulse in Form von Rechteckpulsen zu Verfügung stellte. Zusätzlich zur Maximalleistung konnte die Pulsdauer ( $t_1$ ) und die Gesamtdauer (Zeit vom Beginn eines Pulses bis zum Beginn des nächsten Pulses =  $t_{ges}$ ) variiert werden.

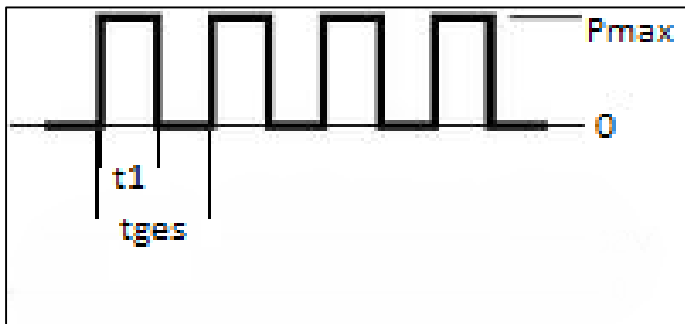


Abbildung 19 – schematische Darstellung Rechteckpuls

Dabei zeigt Abbildung 19 schematisch die Art des Pulses mit den entsprechenden Parametern. Die durchschnittliche ins Plasma eingetragene Energie ( $P_{eff}$ ) lässt sich nach Gleichung 4.1.1 berechnen:

$$P_{eff} = P_{max} * \frac{t_1}{t_{ges}} \quad 4.1.1$$

Der verwendete Mikrowellengenerator war ein Magnetron der Firma *alter*. Die Anregungsfrequenz der Mikrowelle lag bei 2,45 GHz. Als Plasmareaktor wurde die CYRANNUS® Plasmaquelle der Firma *iplas GmbH* verwendet, auf dessen spezielle Funktionsweise in einem späteren Kapitel näher eingegangen wird. Der Reaktorraum ist zylindrisch gestaltet, hat einen Durchmesser von 14,6 cm und eine Höhe von 20 cm. Boden- und Deckelflansche waren wassergekühlt und das Quarzglas war von außen luftgekühlt. Das Reaktionsgas wurde im „topstream“ Verfahren, also von unten nach oben durch den Reaktor geleitet. Die eingesetzten Gase waren Methan (Qualität 3.5)



und Wasserstoff (Qualität 5.0). Der Reaktor konnte bei Drücken von wenigen Millibar bis in den Bereich des Atmosphärendruckes betrieben werden. Zum Zünden des Plasmas musste der Reaktor evakuiert werden. Hierfür stand eine Pumpe der Firma *Busch* zur Verfügung, die einen minimalen Druck von 10 mbar erreichte und maximal 5000 m<sup>3</sup>/h Gasvolumen fördern konnte. Die entsprechenden Volumenströme wurden mit gasspezifischen Massendurchflussreglern der Firma Brooks Instruments eingestellt. Für Volumenströme > 10 m<sup>3</sup>/h stand eine Gasdruckregelanlage der Firma Linde AG zur Verfügung, mit einem Massendurchflussmesser der Firma HTK Hamburg.

#### 4.1.4 Mikrowellenreaktor mit 6 kW cw Quelle

Mehr als die Hälfte aller Versuchsreihen wurden mit dem folgenden Aufbau durchgeführt. Die zentrale Einheit des Aufbaus war ein Magnetron welches Mikrowellen mit der Frequenz von 2,45 GHz zur Verfügung stellte. Die maximale Leistung lag bei 6 kW. Das Magnetron arbeitete im „constant wave“ Modus. Die Abbildung 21 zeigt den praktischen Aufbau der Versuchsanlage in den Werkshallen der Firma *iplas GmbH*. Dargestellt sind die wichtigsten Bauteile des Versuchsreaktors. Zentral im Bild befindet sich der Plasmareaktor, mit der 6“ CYRANNUS® Quelle (Abb.20).

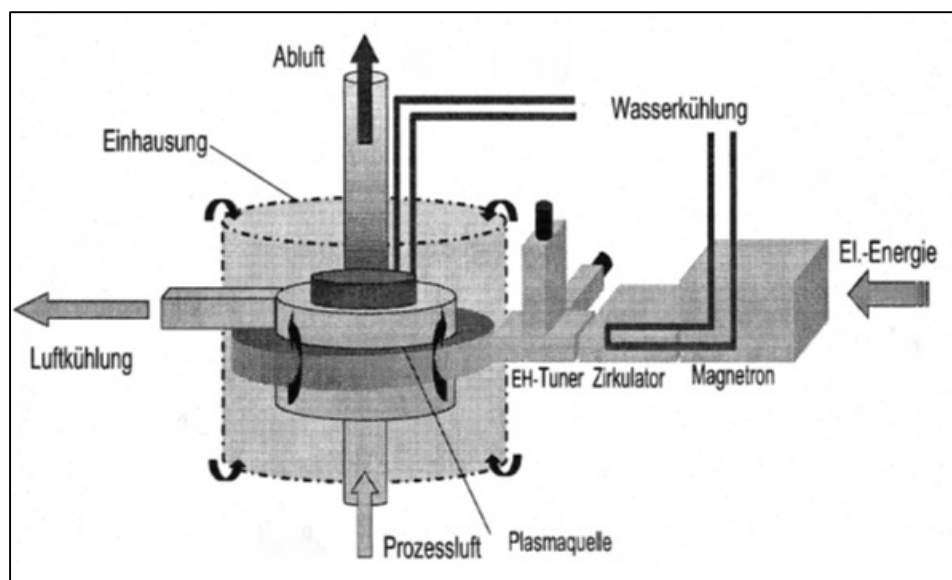


Abb. 20 - schematischer Aufbau Mikrowellenreaktor

Der Reaktorraum (Plasmaquelle) ist zylindrisch gestaltet, mit einem mikrowellendurchlässigen Quarzglas abgeschlossen und hat einen Durchmesser von

14,6 cm und eine Höhe von 20 cm. Zur Einstellung der entsprechenden Wellenmodulation und Verringerung der vom Plasma reflektierten Leistung sind die EH- Tuner vor der Plasmaquelle installiert. Der Zirkulator sorgte dafür, dass sich die Mikrowellen nur in die Richtung der Plasmaquelle ausbreiteten und die reflektierten Wellen nicht zurück ins Magnetron gelangen konnten. Die Boden- und Deckelflansche der Plasmaquelle und das Magnetron waren wassergekühlt. Das Quarzglas war luftgekühlt.

Das Magnetron der Firma alter wurde von einem Generator der Firma *alter* mit der entsprechenden Spannung versorgt. Im Steuerschrank befand sich neben dem Generator noch die Leistungssteuerung der Mikrowelle, sowie die Überwachungs- und Sicherheitsgeräte für das Magnetron, sowie die Anzeige für die reflektierte Leistung. Die Gaszufuhr ist von unten in den Reaktorraum eingeführt worden. Die in der Abbildung dargestellte Vakuumpumpe vom Typ „roots blower“ der Firma *Roots Systems* wurde in späteren Versuchen durch eine leistungsfähigere Vakuumpumpe (Fa. *Busch*; vgl. Kap. 4.1.3) ersetzt. Der „roots blower“ produzierte zwar das bessere Vakuum, konnte aber nicht die gewünschten Volumenströme transportieren und gleichzeitig die gewünschten Unterdrücke im Reaktor realisieren.

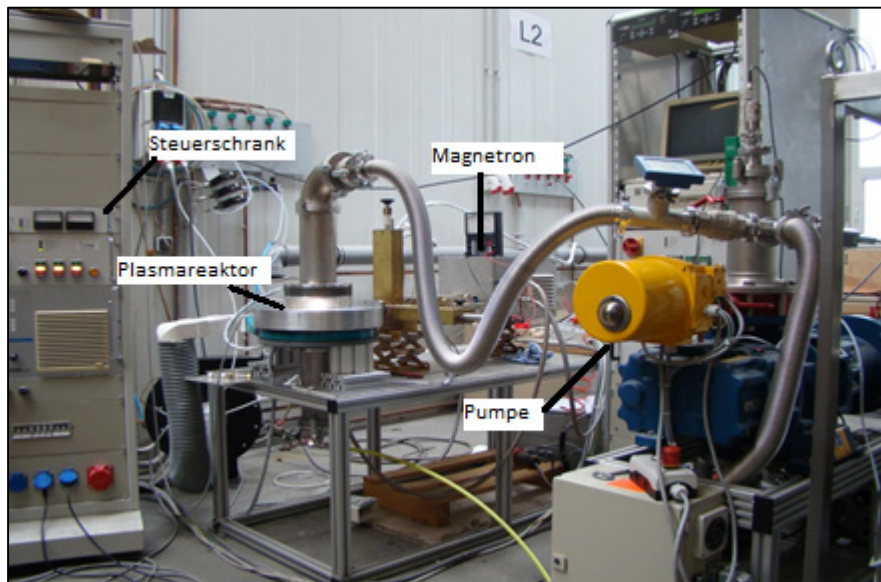


Abb.21 - Versuchsaufbau 6 kW Mikrowellenreaktor

Die entsprechenden Volumenströme wurden mit gasartspezifischen Massendurchflussreglern der Firma Brooks Instruments eingestellt. Für Volumenströme  $> 10 \text{ m}^3/\text{h}$  stand eine Gasdruckregelanlage der Firma Linde AG zur Verfügung, mit

einem Massendurchflussmesser der Firma HTK Hamburg. Zum Einsatz kamen folgende Edukte:

Tabelle 8 - *Eingesetzte Edukte mit maximalen Eduktvolumenströmen*

<b>Gasart</b>	<b>Qualität</b>	<b>[l/min]</b>	<b>[m³/h]</b>
Methan	3.5	1250	75
Wasserstoff	5.0	100	6
Kohlenstoffdioxid	2.5	300	18
Stickstoff	5.0	100	6
Argon	4.6	100	6

Die Strömung bzw. die Strömungsverhältnisse im Reaktorinnenraum waren entscheidend für die Ergebnisse. Hierfür wurden verschiedene Ansätze ausprobiert. Einerseits wurde versucht den Reaktor ohne weiteren Prallkörper zu durchströmen. Andererseits kamen verschiedene Prallkörper zur Beeinflussung der Strömung im Reaktor zum Einsatz. Das waren eine sogenannte Wirbeldose mit tangentialen Bohrungen zur Realisierung eines Vortex Wirbels im Reaktor. Es kamen aber auch sogenannte „Probenhalter“ zum Einsatz, die wie eine Art Deckel über der Reaktoreingangsöffnung positioniert waren. Zusätzlich wurden verschiedene Reaktorausgangsöffnungen experimentell untersucht. Es kam des Weiteren eine lanzenförmige Quenchgasvorrichtung zum Einsatz, mit der je nach Versuchsplanung verschiedene Quenchgase (Methan, Wasserstoff) in der Nähe des Plasmas mit einer höhenverstellbaren Einrichtung eingebracht werden konnten. Insbesondere die strömungsbeeinflussenden Maßnahmen hatten verschieden große Einflüsse auf die Art der Plasmaausbreitung im Reaktor und somit auf die Umsatz- bzw. Konvertierungsraten und Produktverteilung.

Die Abgas- bzw. Produktgas führenden Leitungen waren aus Edelstahl gefertigt. Der direkte Reaktorausgang bestand aus einem starren Rohr mit 10 cm Durchmesser. Daran angeschlossen war ein 90° Rundbogen aus Edelstahl. Für die nachfolgenden Leitungen bis zur Vakuumpumpe wurde Edelstahlwellschlauch der Dimension 60 mm verwendet. Für verschiedene Versuche wurden zusätzlich im Abgasrohr direkt am Ausgang des Plasmareaktor, dem sogenannten „after glow“ Bereich Lochbleche eingebracht, die einerseits mit Nickel und andererseits mit Platin beschichtet waren.

Hiermit sollte die Möglichkeit der „inline“ Hydrierung des Produktgases in einem Hybridreaktor überprüft werden. Die Drucküberwachung war direkt vor der Vakuumpumpe im Bypass installiert, um verfälschte Anzeigen durch zu hohe Wärmeentwicklung und Partikel zu vermeiden.

Da im Laufe der Versuche sehr hohe Volumenströme (bis ca. 300 m<sup>3</sup>/h) durch den Reaktor gefahren wurde, musste ein Konzept zur Abgas bzw. Produktgasentsorgung entwickelt werden. Aufgrund hoher Entzündbarkeit der Gase im Abgasstrom (Wasserstoff, Methan, Acetylen) wurde ein entsprechend dimensionierter Ausbläser an der Werkshalle installiert, der das Abgas über dem Dach der Halle ausblies und somit kaum noch Explosionsgefahr in Bodennähe bestand.

#### **4.1.5 Feldversuchsfähiger Prototyp – MW Reaktor mit 100 kW cw Quelle**

Nachdem die intensiven Versuche mit dem 6 kW Reaktor diverse Informationen und Aufschlüsse über die Konvertierung von Methan bzw. Kohlenstoffdioxid im Mikrowellenplasma geliefert hatten, sollte versucht werden, die gewonnenen Erkenntnisse auf eine Anlage zu erweitern, die das ca. 15-fache an Leistung haben sollte. Ein klar formuliertes Ziel dieser Arbeit sollte die Entwicklung eines feldversuchsfähigen Reaktors sein, der in seiner Dimension großtechnischen Maßstab haben sollte.

Hierfür standen ein Generator und ein Magnetron zur Verfügung, die 100 kW Leistung in einem Mikrowellenplasma leisten konnten. Allerdings änderten sich mit den gegebenen Anforderungen auch die Dimensionen des Reaktors, so dass der ringförmige Reaktor nun einen Durchmesser von 993 mm hatte und der Quarzzylinder für den Reaktionsbereich einen Durchmesser von ca. 360 mm und eine Höhe von 500 mm. Die wesentlichste Änderung sollte aber die Veränderung der Anregungsfrequenz von 2,45 GHz auf 915 MHz sein. Der Hintergrund dieser Maßnahme war technisch begründet.

Die Abbildung 22 stellt den Reaktionsraum mit aktiv brennenden Plasma dar.

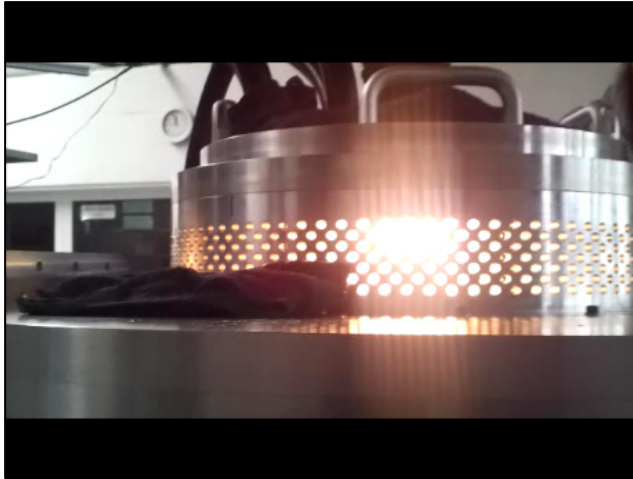


Abb. 22 - Oberteil Reaktor mit brennendem Plasma

Abbildung 23 stellt den Aufbau des Feldversuchsreaktors dar. Es wurde versucht, den Reaktor modular aufzubauen und den benötigten Platz so gering wie möglich zu halten. Als Grundgerüst wurde ein verschraubbares Aluminiumprofil (siehe Abb. 23) gewählt, welches zu einem Quader zusammengesetzt wurde. Die benötigte Elektronik, Steuerungstechnik und Mechanik sowie Kühlung wurde in das Baukastensystem implementiert. Extern installiert wurden allerdings die Vakuumpumpe, sowie die Gasdruckregelanlage und Volumenstrommessung.

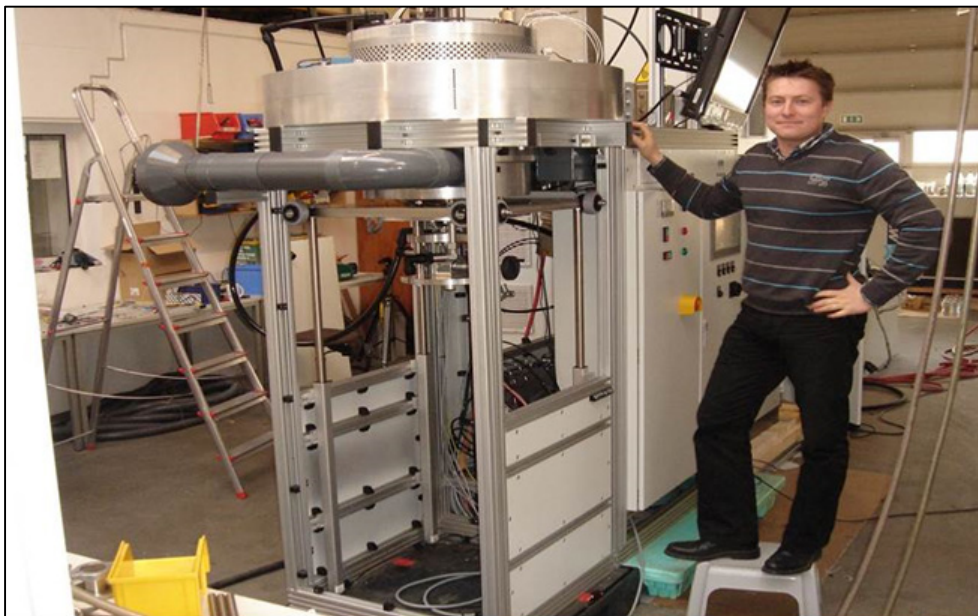


Abb. 23 - Aufbau feldversuchsfähiger Reaktor

Oberhalb des Profilrahmens wird der zylindrische Ringsresonator deutlich sichtbar. Das graue Polyethylen Rohr dient der Luftkühlung des Reaktorraums. Die

Gaszuführung findet wieder im *topstream* Verfahren statt, das heißt, es durchströmt den Reaktor von unten nach oben. Die neuen Dimensionen machten auch neue Überlegungen notwendig, wie die richtigen Strömungsverhältnisse im Reaktor realisiert werden konnten. Hierfür wurde wieder eine entsprechende Wirbeldüse im Bodenflansch des Plasmareaktors installiert, der ab einem bestimmten Volumenstrom einen Vortexwirbel im Reaktionsraum produziert und somit die gewünschten geordneten Strömungsverhältnisse darstellt. Die entsprechenden Volumenströme wurden mit gasartspezifischen Massendurchflussreglern der Firma Brooks Instruments eingestellt. Für Volumenströme  $> 10 \text{ m}^3/\text{h}$  stand eine Gasdruckregelanlage der Firma Linde AG zur Verfügung, mit einem Massendurchflussmesser der Firma HTK Hamburg. Zum Einsatz kamen folgende Edukte:

Tabelle 9 - *Eingesetzte Edukte mit maximalen Eduktvolumenströmen*

<b>Gasart</b>	<b>Qualität</b>	<b>[l/min]</b>	<b>[m<sup>3</sup>/h]</b>
Methan	3.5	5000	300
Wasserstoff	5.0	100	6

#### 4.1.6 Gaskühlung, Zyklon, Rußabscheider

In vorangegangenen Versuchen und in diversen Publikationen ist von einer mehr oder minder intensiven Bildung von Ruß bei der Methankonvertierung berichtet worden. Ziel der Arbeit war zwar, diese Rußbildung so weit wie möglich zu reduzieren, aber zum Schutz der nachgeschalteten Geräte wie der Vakuumpumpe und der Messtechnik sollten eventuell auftretende Rußpartikeln effektiv aus dem Produktgasstrom entfernt werden. Abgesehen von der Schädigung nachgeschalteter Technik würde eine intensive Rußbildung die Oberfläche des mikrowellendurchlässigen Quarzglases belegen und somit die Einkopplung der Mikrowelle massiv behindern. Im Abgasstrom wurde ein Zyklon beziehungsweise ein Fliehkraftabscheider installiert. Dieser ist in vielen unterschiedlichen Größen und für diverse Anwendungsfälle erhältlich und dient im Wesentlichen der Trennung beziehungsweise Reinigung von Aerosolen. Das Aerosol wird tangential in den Zyklon eingedüst und im Inneren auf eine Kreisbahn gebracht, die sich nach unten gerichtet kegelförmig zuspitzt. Dabei erhöht sich permanent die Drehgeschwindigkeit des Gases und somit die

Fliehkräfte auf die festen Partikel. Diese werden gegen die Außenwände des Zyklons geschleudert und rieseln nach unten und sammeln sich dort. Das Gas verlässt den Kegel nach oben.

Mikrowellenbasierte Plasmen gelten zwar als Niedertemperaturplasmen, aber trotzdem können die Gastemperaturen um die 1000 °C erreichen. Die entsprechenden Bauteile des Plasmareaktors in unmittelbarer Nähe des Plasmas sowie die Boden- und Deckelflansche waren deswegen gekühlt. Das Abgasrohr konnten allerdings kaum effektiv gekühlt werden. Es wurde zum Teil über 400 °C warm. Die Vitondichtungen an Verbindungsstücken konnten diesen Temperaturen nur wenige Sekunden standhalten. Deshalb musste das Produktgas direkt nach dem Ausgang aus dem Reaktor gekühlt werden. Die erste konzeptionelle Überlegung beinhaltete die Durchführung des Produktgases durch ca. 1m lange Kupferrohre mit einem jeweiligen Innendurchmesser von  $d = 5 \text{ mm}$ . Die Kupferrohre wurden an beiden Enden in einem Revolver verlötet und mit einer Rohrummantelung versehen. An der Ummantelung wurden Ein- und Auslassöffnungen für Kühlwasser vorgesehen. In der Praxis erwies sich diese Konstruktion allerdings als wenig langlebig, da die große Wärmeentwicklung am Eingang des Kühlers zu unterschiedlichen Ausdehnungen des eingesetzten Materials (Kupfer, Stahl, Lötzinn) und somit zu Rissen führte und der Kühler damit undicht wurde. Im zweiten Schritt wurde ein Gaskühler entwickelt, der den Temperaturunterschieden standhalten konnte. Der Bau des Gaskühlers wurde von der Firma *Theisen* durchgeführt. Dieser Gaskühler konnte das Produktgas ausreichend abkühlen und erfüllte in Konzeption bereits die Anforderungen an eine großtechnische Feldversuchsanlage. Die Abb. 24 stellt die technische Zeichnung des Kühlers dar.



Abbildung 24 - *technische Zeichnung des Gaskühler.*

Ein weiterer Vorteil des Gaskühlers war die Möglichkeit der Einbringung von Temperatursensoren in den Gasstrom, so dass eine Überwachung der Produktgastemperatur direkt nach dem Reaktorausgang möglich war. In einem bestimmten Maße ließen sich aus der Produktgastemperatur Rückschlüsse auf den Grad der Konvertierung schließen. Eine effektive Konvertierung sollte den Großteil der eingebrachten Energie in chemische Energie umsetzen und nicht das Gas schlichtweg erwärmen. Dieser Sachverhalt konnte analytisch mittels Gaschromatografie bestätigt werden.



## 4.2 Mikrowellenplasma

Niedertemperaturplasmen lassen sich grundsätzlich anhand der eingesetzten Energieform unterscheiden. Einerseits gibt es elektrisch erzeugte Plasmen; z. B. Glühentladungen, Koronaentladungen oder stille Entladungen. Andererseits gibt es Niedertemperaturplasmen auf der Basis von elektromagnetischer Strahlung. Für die Erzeugung von nicht-thermischen Niedertemperaturplasmen sind Radiowellen und Mikrowellen entscheidend. Angeregt werden dabei allerdings nicht die Elektronen im Atom- bzw. Molekülverband, sondern Rotation und Vibration der Moleküle. Der Frequenzbereich der Mikrowellen liegt zwischen 300 – 300.000 MHz, was Wellenlängen zwischen 1 – 1000 mm entspricht. Die in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen waren 2,45 GHz und 915 MHz, was Wellenlängen von  $\lambda = 12,24$  cm bzw.  $\lambda = 32,76$  cm entspricht, wobei als Strahlungsquelle in der Regel Magnetrone<sup>[62]</sup> eingesetzt werden.

Aus aktueller technischer Sicht werden Mikrowellen heute zum Heizen bzw. Erwärmen und zur Trocknung (Pasta) eingesetzt<sup>[63]</sup>. Der Vorteil der Mikrowelle gegenüber konventionellen thermischen Verfahren ist die direkte Energieübertragung durch molekulare Wechselwirkungen<sup>[64]</sup>. Auch zur Unterstützung chemischer Reaktionen werden Mikrowellen schon seit vielen Jahren eingesetzt<sup>[64-67]</sup>.

Mikrowellenplasmen haben in der Regel hohe Energiedichten, sind Nichtgleichgewichtsplasmen und können auch gut bei Atmosphärendruck betrieben werden. Die Elektronentemperaturen liegen zwischen 10.000 und 20.000 K und die Gastemperaturen bei ca. 1000 K<sup>[68]</sup>.

Ein großer Vorteil der Plasmaerzeugung durch elektromagnetische Strahlung liegt in der Möglichkeit, ein kontaktfreies Plasma zu betreiben. Das heißt, dass die entsprechende Energie über Hohlleiter in die Plasmaquelle geleitet wird und dort fokussiert wird, wobei somit das Plasma im Raum schweben kann. Auf diese Weise kann während der Reaktion der Effekt bzw. der Einfluss von Oberflächen gezielt verhindert werden, so dass die bereitgestellte Energie tatsächlich ins Plasma bzw. ins Reaktionsgas übertragen wird. Aufgrund der Wellenlängen der Mikrowellen bieten sich diese Strahlungen für den Einsatz der Hohlleitertechnologie an.

#### 4.2.1 Spezielle Funktionsweise des CYRANNUS® Mikrowellenplasmagenerators

Die bei dem Großteil der hier beschriebenen Versuche verwendete Plasmaquelle ist die CYRANNUS® Plasmaquelle in der 6“ Ausführung mit der Anregungsfrequenz von 2,45 GHz und in der 11“ Ausführung mit der Anregungsfrequenz von 915 MHz. Die Abbildung 25 stellt den schematischen Aufbau mit den entscheidenden Bauteilen dar.

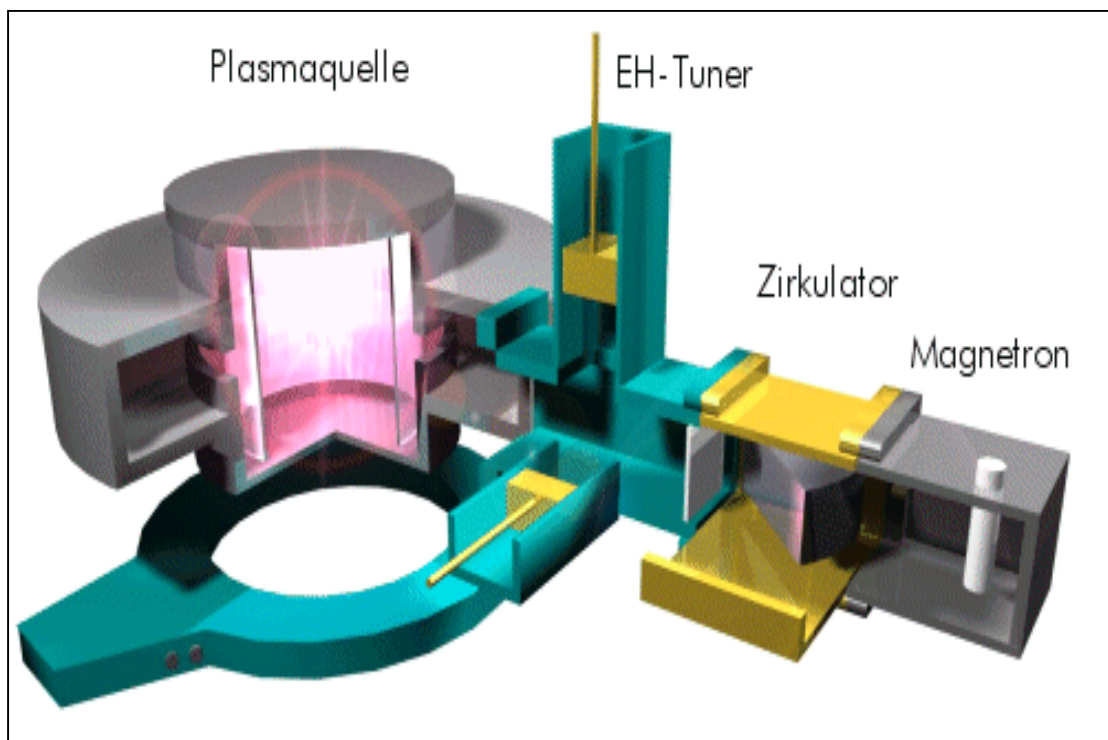


Abb. 25 – schematischer Aufbau CYRANNUS® Plasmaquelle (mit freundlicher Genehmigung der iplas GmbH)

Die vier Hauptbestandteile des Plasmareaktors sind das Magnetron, der Zirkulator, die E/H-Tuner und die ringförmige Plasmaquelle. Die dargestellte Quelle besitzt keinerlei Antennen und erzeugt das Plasma völlig berührungsfrei. Die patentgeschützte Schlitzstruktur zur Einkopplung der Mikrowellen in die Plasmaquelle sorgt dafür, dass auch bei hohen Drücken und bei hohen Volumenströmen ein homogenes und stabiles Plasma brennt.

Die verwendeten Magnetrons stellten zwischen 3 und 100 kW Leistung zur Verfügung. Dabei wurden die Magnetrons mit drei und sechs Kilowatt Leistung bei

einer Frequenz von 2,45 GHz betrieben und das Magnetron mit der Leistung von 100 kW hatte eine Anregungsfrequenz von 915 MHz.

Die erzeugte Mikrowellenstrahlung muss zuerst den Zirkulator passieren. Dieser Dreiporzirkulator ist mit seiner Kristallstruktur auf die Frequenz der Mikrowellenstrahlung konzipiert. Dabei fungieren die drei Ports nach einem festen Schema. Es kann nur Strahlung vom Magnetron zu den Hohlleitern transportiert werden. Wird Strahlung reflektiert und gelangt zurück zum Zirkulator wird diese über einen separaten Weg zum noch freien Port geleitet, an dem ein Isolator angeschlossen ist, der die Strahlung in Wärme umwandelt und den Weg zum Magnetron damit verschließt. Magnetron und Zirkulator sind wassergekühlt.

Nach dem Passieren des Zirkulators gelangt die Mikrowelle in den Rechteckhohlleiter, an dem die E/H-Tuner installiert sind. Dieses Bauteil dient der Einstellung bzw. Korrektur der Wellenimpedanz<sup>[69]</sup>. Das heißt, es lässt sich das Verhältnis zwischen transmittierender und reflektierender Strahlung regulieren. Die Wellenimpedanz spiegelt das Verhältnis zwischen elektrischen und magnetischen Feldanteil der eingestrahlten Mikrowelle wider. Ziel ist es eine geringe Mikrowellenreflektion zu erreichen, um möglichst die gesamte Leistung ins Plasma einzukoppeln. Je nach Strömungs- und Druckbedingungen im Reaktor, ist es notwendig die E/H-Tuner nachzuregeln.

Der Rechteckhohlleiter ist in seinen Abmessungen genau so konzipiert, dass nur phasenrichtige Mikrowellen an den Wänden reflektiert werden. Entscheidend ist die Einhaltung des Seitenverhältnisses von  $b/a = 0,5$ . Zusammen mit dem Ringresonator bilden sie einen entsprechenden Rechteckhohlleiter, in dem sich eine stehende Welle bildet. Die Ausbreitung einer transversalen elektromagnetischen Welle (TEM) ist in der Hohlleitung nicht mehr möglich. Dies sind Wellentypen, bei denen die magnetische und elektrische Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung verschwinden. Hingegen sind in metallischen Hohlleitern transversal elektrische (TE = H-Wellen) oder transversal magnetische Wellen (TM = E-Wellen) ausbreitungsfähig. Bei TE Wellen verschwindet der elektrische Anteil in Ausbreitungsrichtung und bei TM Wellen der magnetische Anteil. Die Voraussetzung zur Bildung einer stehenden Welle ist die genaue geometrische Konstruktion der Hohlleiter, die auf diesem Wege nur monomode Strahlung passieren lassen. Stimmt man diese Bedingungen mit den Resonanzbedingungen für den entsprechenden Wellentyp ab, bildet sich ein Hohlraumresonator. In diesem wird die Resonanzfrequenz des Resonators mit der

Anregungsfrequenz der Mikrowelle in Übereinstimmung gebracht. Die Grundlage zur Berechnung der „richtigen“ geometrischen Konstruktion bilden die Maxwell'schen Gleichungen zur Wellenausbreitung in Hohlleitern. Die CYRANNUS® basiert grundsätzlich auf der Ausbreitung von monomodalen Mikrowellen der Grundmode  $H_{10}$ .

Der Aluminiumzylinder hat einen Außendurchmesser von ca. 36 cm und einen Innendurchmesser von 17,5 cm und dient als Ringresonator. An der Innenseite sind senkrechte und waagerechte Schlitze der Länge 4,3 cm eingebracht, durch die die Mikrowelle in den Innenraum des Ringresonators fokussiert wird. Die Eigenmode des Ringresonators berechnet sich nach den Ableitungen und Nullstellen der Bessel – Funktionen. Aufgrund der vorgegebenen Geometrie des Reaktionsraums bildet sich eine  $TM_{012}$  Mode aus. Diese Mode hat in ihrem Zentrum das Maximum des elektrischen Feldes, was in Abbildung 26 dargestellt ist. Der elektrische Feldvektor steht senkrecht zur Höhe des Zylinders. Diese Geometrie bietet den klaren Vorteil, dass das Plasma genau in der Mitte des Zylinders brennt und somit jegliche Wandkontakte vermieden werden.

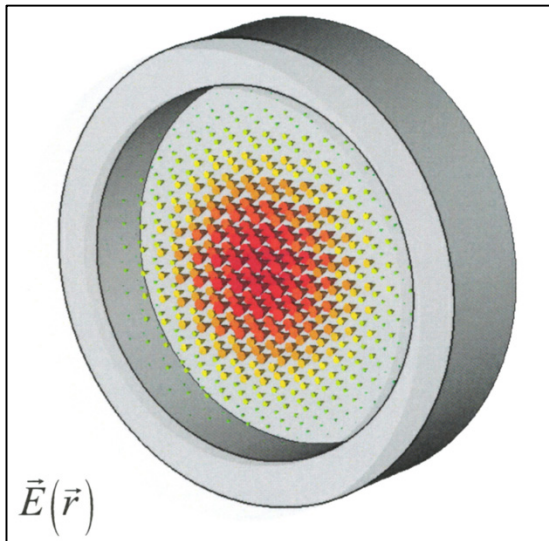


Abb. 26 – Darstellung des E-Feldes  $TM_{012}$  Mode

Da auch keine Antennen zur Einkopplung der Mikrowelle in den Reaktionsraum notwendig sind, handelt es sich bei diesem Reaktor um ein völlig berührungsfreies Plasma. Dieser Sachverhalt verdeutlicht auch die Notwendigkeit, der gerichteten Strömung im Reaktionsraum, da es bei völlig turbulenter Strömung sonst zur Destabilisierung des Plasmas kommen kann. Die Veränderung des Volumenstroms zieht

eine Veränderung der Plasmaform nach sich. Im strömungsfreien Zustand hat das Plasma die geometrische Form einer Kugel, deren Durchmesser im Wesentlichen vom Druck abhängt. Bei höheren Volumenströmen verzerrt sich diese Kugelform zu einer rotationsellipsoiden Form bis sich schließlich eine Art „bauchiger Faden“ ausbildet, der vom Boden des Reaktionsraums bis zum Deckelflansch reichen kann. Diese Formveränderung zieht auch eine Änderung der Plasmaeigenschaften nach sich. Es bildet sich bei höheren Volumenströmen eine Koaxialmode im Reaktionsraum aus, was eine Korrektur der E/H-Tuner Einstellung nach sich zieht.

In Abbildung 27 ist der spezielle Aufbau des Reaktorraums im Querschnitt dargestellt.

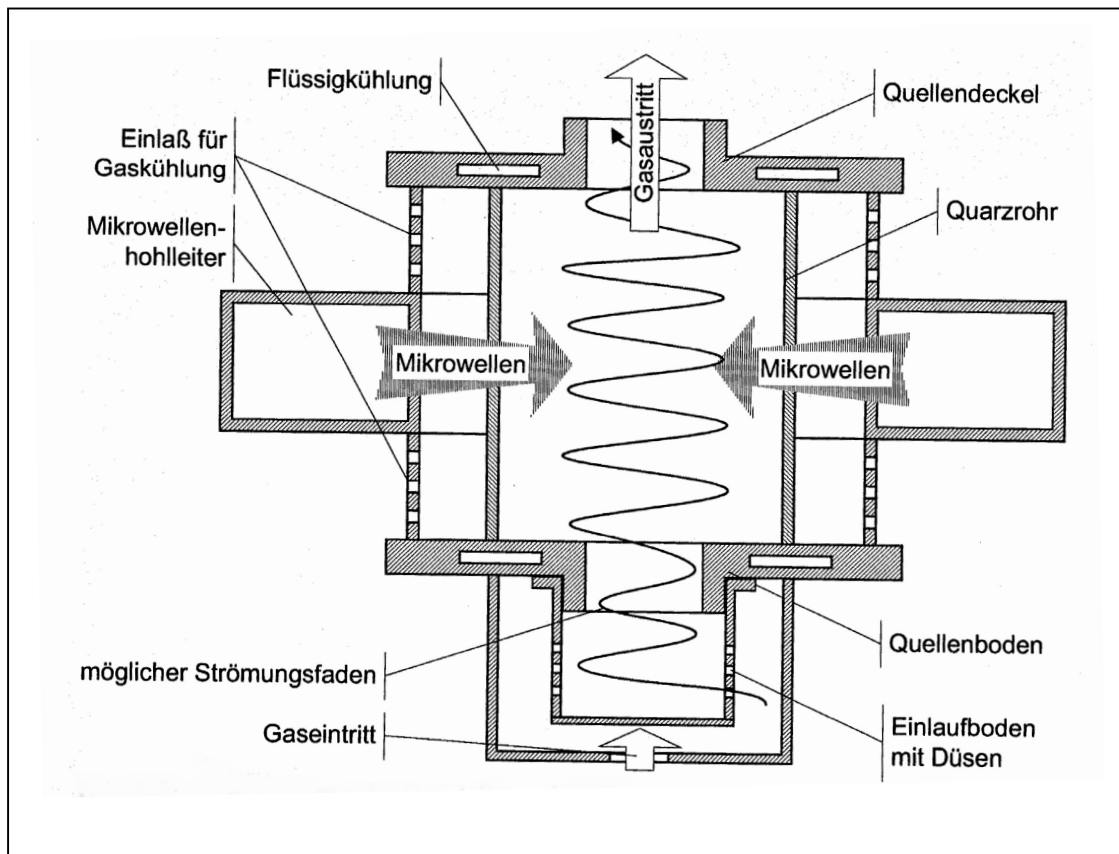


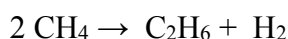
Abb. 27 – schematische Darstellung des Reaktorraums (mit freundlicher Genehmigung der iplas GmbH)

Im Boden des Reaktorraums ist der Gaseintritt. Hier sorgt eine Wirbeldose mit tangentialen Bohrungen für eine rotierende Strömung im Inneren des Reaktors. Der Gasaustritt erfolgt zentral im Deckelflansch. Der Ringresonator umschließt den Reaktionsraum genau mittig, so dass der Abstand zu Boden und Deckel gleich ist.

### 4.3 Umsetzung von Methan im MW Plasma

Zu Beginn der Versuche galt es zu berechnen, welche theoretischen Umsätze mit einem 6 kW Mikrowellenreaktor geleistet werden konnten. Ursprünglich wurde der Gedanke formuliert, einen Weg zur Synthese von Ethan zu erschließen, neben dem Syntheseweg zu Acetylen. Ethan könnte direkt als chemische Energiequelle bei der brennwerttechnischen Aufwertung von Biogas eingesetzt werden und wäre damit als Ersatz zur konventionellen Flüssiggasdosierung gedacht. Nachdem ausreichend Erfahrungen mit dem 6 kW Mikrowellenreaktor gesammelt wurden, sollten die Erfahrungen in die Konstruktion eines Feldversuchs fähigen Mikrowellengenerators mit 100 kW Leistung fließen. Parallel dazu sollten auch Versuche an einer gepulsten Mikrowellenquelle durchgeführt werden, um den vielfach in der Literatur beschriebenen Vorteil der gepulsten Quellen gegenüber *constant wave* Quellen zu verifizieren.

Ansatz 1:



$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{Edukte})$$

$\Delta_f H^\circ$	Komponente	Faktor (Stöchiometrie)
kJ/mol		
-74,87	Methan	2
-84,67	Ethan	1
-104,7	Propan	0

$$\Delta_R H^\circ = 65,07 \text{ kJ/mol}$$

Ansatz 2:



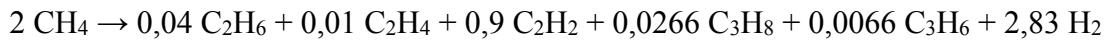
$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{Edukte})$$

$\Delta_f H^\circ$	Komponente	Faktor (Stöchiometrie)
kJ/mol		
-74,87	Methan	2
52,47	Ethen	0
226,73	Acetylen	1
-104,7	Propan	0
20,41	Propen	0

$$\Delta_R H^\circ = 376,47 \text{ kJ/mol}$$

Nach ersten Voruntersuchungen konnte herausgestellt werden, dass unter Verwendung von Mikrowellenplasma die Synthese von Ethan aus Methan nicht bzw. nur im geringen Maße realisierbar ist. Insbesondere gilt dies dann, wenn keine weiteren Schritte in Bezug auf Hydrierung der Produkte im after glow Gasstrom unternommen werden. Dies führte zu dem nachfolgenden Ansatz nach Auswertung der qualitativen und quantitativen Ergebnisse der Voruntersuchungen:

Ansatz 3:

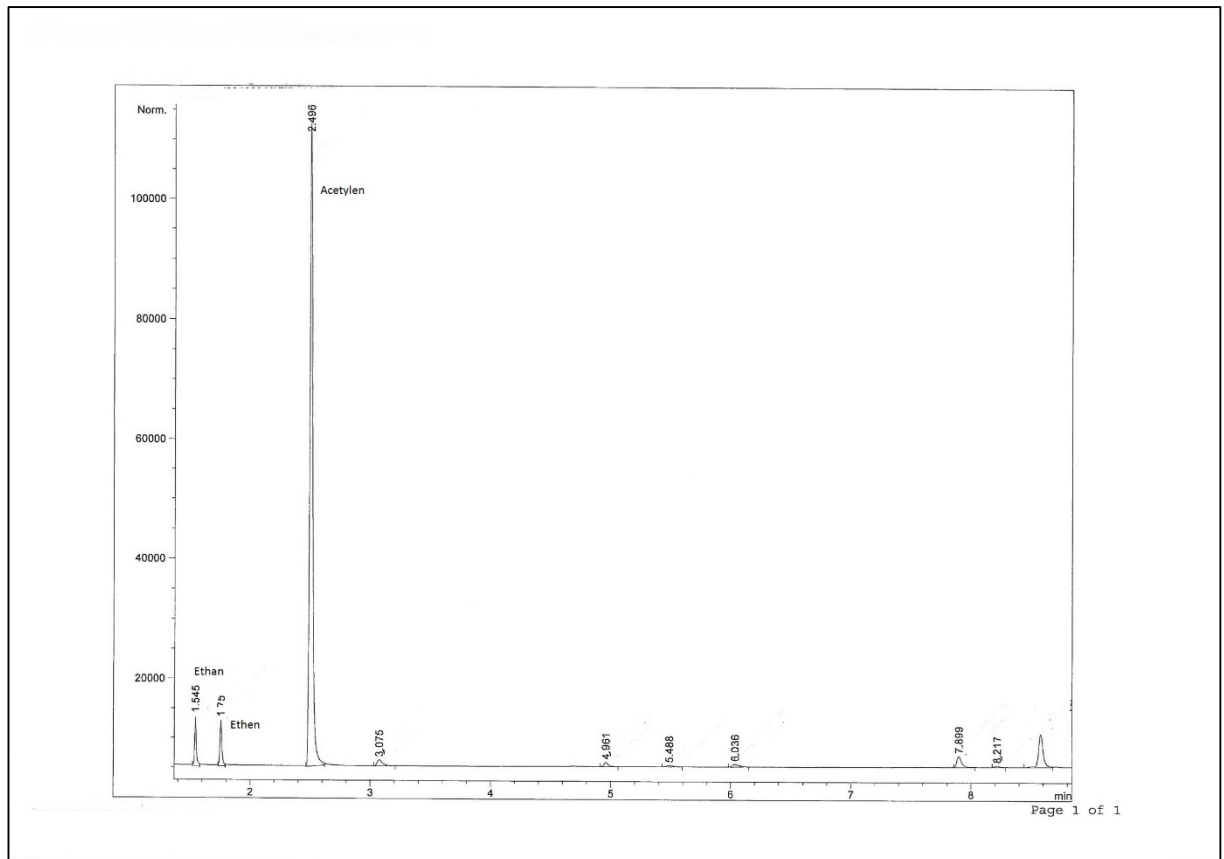


$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{Edukte})$$

$\Delta_f H^\circ$	Komponente	Faktor (Stöchiometrie)
kJ/mol		
-74,87	Methan	2
-84,67	Ethan	0,04
52,47	Ethene	0,01
226,73	Acetylen	0,9
-104,7	Propan	0,03
20,41	Propen	0,01

$$\Delta_R H^\circ = 348,28 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktionsgleichung von Ansatz 3 basiert auf dem nachfolgend dargestellten Chromatogramm, welches aus Proben aus Methankonvertierungsversuchen mit dem 6 kW Mikrowellenreaktor erhalten wurde.



Chromatogramm 1 – Analyse Kohlenwasserstoffe GC/FID

Die Zusammensetzung des Produktgases ist nachfolgend dargestellt:

Komponente	Vol %
Ethan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	1,43
Ethen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	1,53
Acetylen (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	33,0
Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0,58
C3 ungesättigt	0,04
C4 ungesättigt	0,34
iso-Butan (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,19
n-Butan (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,38
neo-Pentan (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,05
C5 1 x ungesättigt	1,1
iso-Pentan (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,08
n-Pentan (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,24
C5 2 x ungesättigt	2,58
Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0,05
n-Hexan (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	0,45
Wasserstoff	57,93



Basierend auf den energetischen Annahmen konnten Umsätze und Ausbeuten errechnet werden. Des Weiteren war die Abschätzung des SEI und des SER möglich. Der SEI konnte auf 0,3 eV reduziert wobei gleichzeitig ein SER von 16 eV erreicht wurde. Der niedrigste SER lag bei 7,8 eV, mit einem SEI von 0,8 eV und einem Umsatz von 99% mit einer Selektivität größer 100:1. In der nachfolgenden Tabelle sind die niedrigsten erhaltenen SER mit den dazugehörigen Reaktorbedingungen dargestellt:

SER [eV]	SEI [eV]	Flow CH <sub>4</sub> (l/min)	Leistung [kW]	Druck [mbar]
7,8	0,836	100	6,0	70
7,9	0,502	100	3,6	40
8,0	0,502	100	3,6	70
8,0	0,836	100	6,0	40
8,1	0,464	60	2,0	100
8,1	0,464	60	2,0	70
8,1	0,464	60	2,0	80
8,1	0,464	60	2,0	100
8,2	0,836	100	6,0	40
8,2	0,398	70	2,0	70
8,2	0,580	300	12,5	280
8,2	0,464	60	2,0	80
8,3	0,398	70	2,0	70
8,3	0,464	60	2,0	70
8,4	0,464	60	2,0	60
8,4	0,464	60	2,0	60
8,4	0,580	300	12,5	280
8,4	0,836	100	6,0	70
8,6	0,697	40	2,0	70
8,8	0,317	550	12,5	280

Tabelle 7 - SER vs. Reaktorbedingungen

Eine erfolgreiche und umfassende Methankonvertierung mit niedrigem Energieeinsatz ist demnach unter verschiedenen Reaktorbedingungen möglich. Allerdings konnte auch herausgestellt werden, dass die optimalen Strömungsverhältnisse in großem Maße Einfluss auf die Konvertierungsreaktion haben und dass erst Volumenströme > 40 l/min zu sehr guten SER und SEI führten und gute Ausbeuten erhalten wurden. Der Grund hierfür ist eindeutig in der Wirbeldose im

Gaseingang des Reaktors zu suchen. Erst ab Volumenströmen von ca. 30 - 40 l/min konnte eine ausreichend gute Vortexströmung erreicht werden, was allerdings zusätzlich noch vom Reaktordruck abhing. Niedrige Drücke im Reaktor hatten höhere Strömungsgeschwindigkeiten bei gleichbleibenden Volumenströmen zur Folge. Dabei muss allerdings auch beachtet werden, dass die Teilchendichte im Reaktor bei niedrigen Drücken sehr klein ist. In Folge dessen war es nicht möglich beliebig viel Leistung ins Plasma einzukoppeln, was im Umkehrschluss zu kleineren Methankonvertierungsraten führte. Die optimalen Druckverhältnisse im Reaktor lagen bei 70 - 250 mbar.

Die Versuche wurden zusätzlich mit optischer Spektroskopie begleitet. Ein typisches Spektrum einer guten Konvertierungsreaktion ist nachfolgend dargestellt.

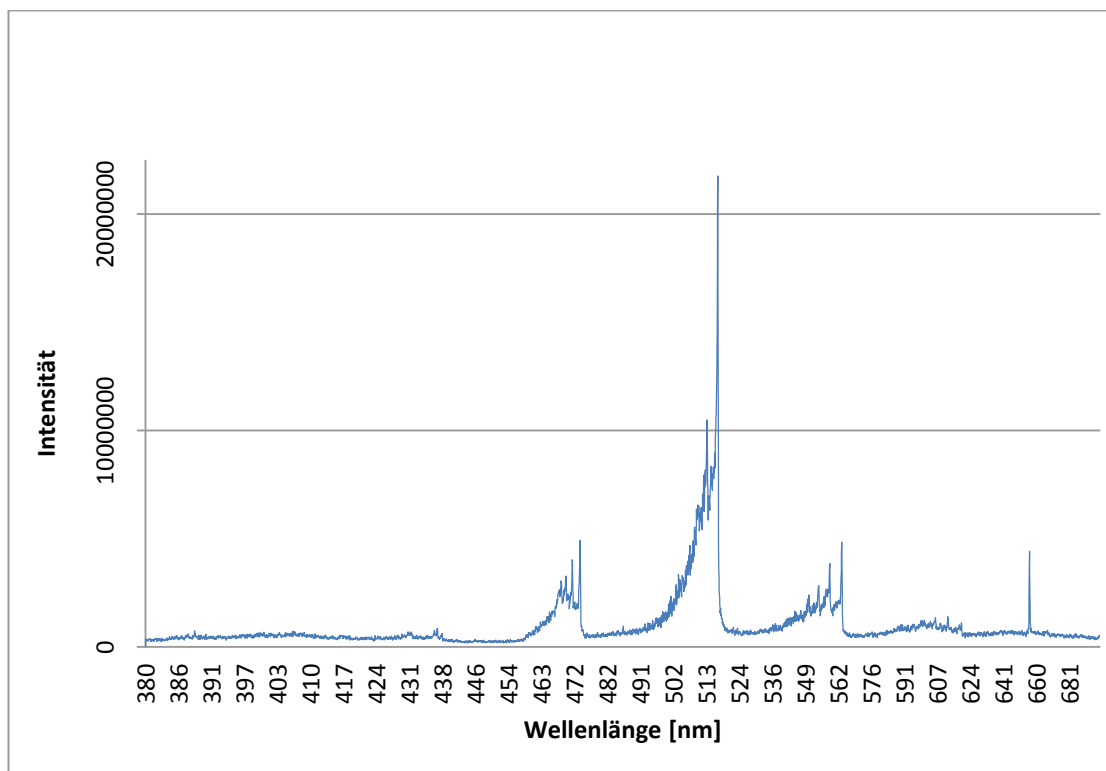


Abbildung 28 - *Spektren Mikrowellenplasma Methankonvertierung*

Im Spektrum sind diverse charakteristische Peaks bzw. Linien zu erkennen, die Hinweise auf im Plasma vorhandene Spezies geben. Einerseits erkennt man die sogenannten „Swan-Banden“ (bei ca. 470 nm, 513 nm und 560 nm) die einen Rückschluss auf die Existenz von C<sub>2</sub> - Spezies zulassen und des Weiteren ist klar die Emissionslinie des H $\alpha$  (Fulcher Linien) bei ca. 656 nm zu erkennen. Konnten während der Reaktion ausgeprägte Swan Banden beobachtet werden, wurden stets sehr gute

Ausbeuten und Konvertierungsraten erhalten. Somit ist der Reaktionsverlauf nur unter Einbezug der im Spektrum sichtbaren Übergangsspezies aufzuklären.

Zur Aufklärung des Einflusses der Geometrie des Plasmas und der Strömungsveränderung im Reaktionsraum wurde verschiedenen Versuche durchgeführt. Dazu wurde einerseits im Reaktoreingangsbereich ein Prallkörper positioniert und andererseits wurde die Ausgangsseite mit verschiedenen Ausgangsöffnungen versehen. Die entsprechenden Bauteile sind schematisch in den folgenden Abbildungen dargestellt.

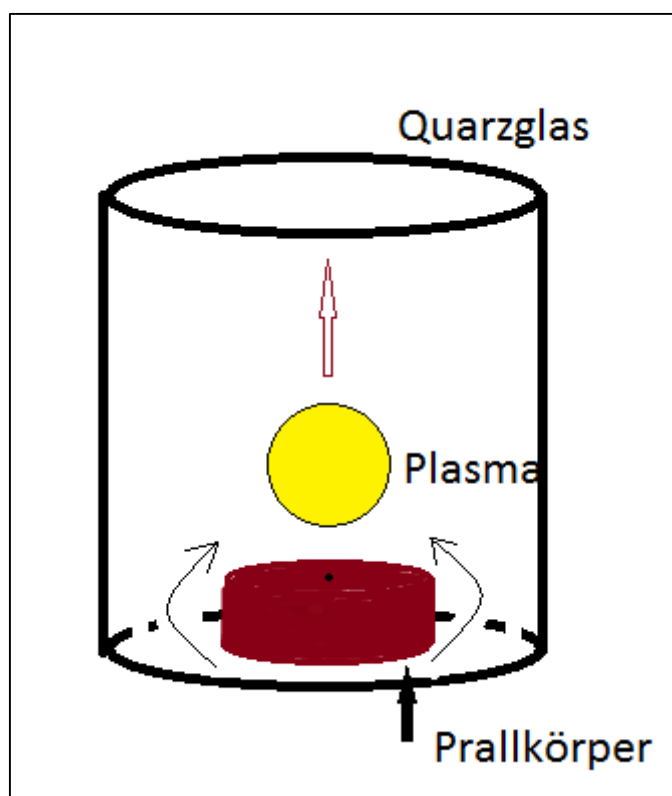


Abb. 29 - Prallkörper im Plasmareaktor (Pfeile stellen den Gasstrom dar)

Ziel dieser Einbauten in den Reaktor war es, den Gasstrom, gezielt durch das Zentrum des Plasmas zu leiten. Der Prallkörper war aus Kupfer und Molybdän gefertigt. Das Einbringen des Prallkörpers hatte direkten Einfluss auf die Ausbildung des Plasmas. Ohne geometrische Störung brennt das Plasma genau in der Mitte des Quarzzylinders. Da der Prallkörper aus Metall bestand und somit auch Einfluss auf die elektrischen Felder hatte, brannte das Plasma unmittelbar über dem Prallkörper. Volumenströme mit mehr als 40 l/min führten zu einem Anheben bzw. Wackeln des Prallkörpers, was wiederum negativen Einfluss auf die Stabilität des Plasmas hatte.

Somit war der Einsatz des Prallkörpers nicht für höhere Volumenströme geeignet und somit auch nicht für den Einsatz in einem großtechnischen Reaktor. Ein weiterer negativer Aspekt war die Bildung von Festkörpern auf dem Prallkörper, wenn dieser direkten Kontakt mit dem Plasma hatte. Es bildeten sich birnenförmige Strukturen, die gemäß einer CVD Anwendung stetig wuchsen. Allerdings schienen diese Gebilde, den Großteil der Plasmaenergie zu absorbieren, was sich in äußerst niedrigen Konvertierungsraten widerspiegelte. In dem Moment, in dem diese Gebilde entstanden, erlag der gewünschte Konvertierungsprozess. Im nächsten Schritt sollte der Einfluss eines veränderten Gasauslasses erprobt werden. Die Veränderung bestand darin, das die übliche Gasaustrittsöffnung mit einem Durchmesser von ca. 40 mm ersetzt wurde durch einen Einsatz mit mehreren Austrittsöffnungen mit Durchmessern von 5 mm bis zu 20 mm (Abb. 30).

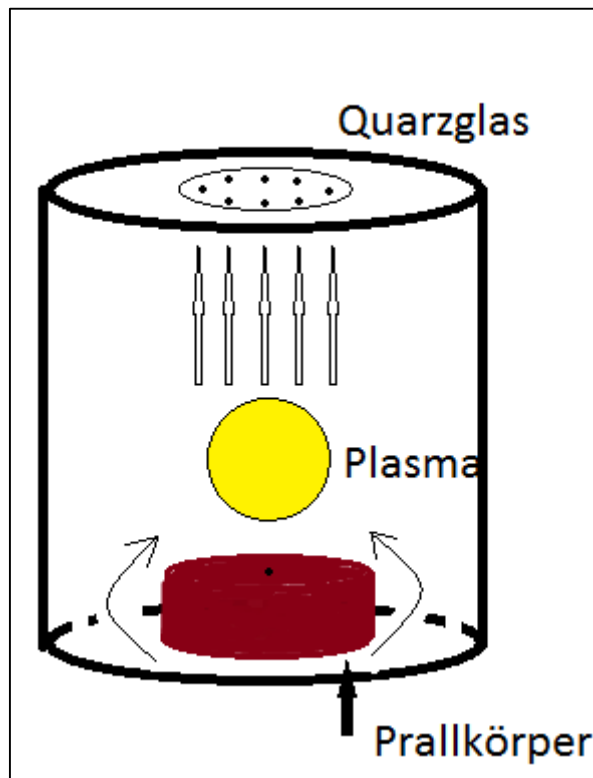


Abb. 30 - Prallkörper im Plasmareaktor inkl. veränderter Gasausgangsöffnung (Pfeile stellen den Gasstrom dar)

Im Ergebnis dieser geometrischen Änderung teilte sich der Gasstrom am Reaktorausgang in mehrere Teilströme auf. Auch diese geometrische Änderung war nicht für große Volumenströme geeignet, da sich bei diesen ein zweites Plasma am Gasausgang des Reaktors bildete.

Im Ergebnis dieser Versuche konnte der negative Einfluss von Oberflächenkontakten auf den Methankonvertierungsprozess klar herausgestellt werden. Im einfachsten Fall kam es zu Oberflächenkontakten mit dem Quarzglas, was entweder zu Ruß- bzw. Diamantablagerungen am Glas führte oder zu destruktiven Veränderungen des Quarzglases. Im zweiten Fall des Oberflächenkontaktes bildeten sich CVD Gebilde, welche den Konvertierungsprozess stark negativ beeinflussten. Eine Aufklärung der Struktur dieser Gebilde wurde mit Raman Messungen versucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

Die Proben wurden mit drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen von 457, 514 und 633 nm (blau, grün und rot) vermessen. Die Akkumulationszeit wurde zu Gunsten eines guten Signal-zu-Rausch Verhältnisses angepasst und betrug 60 s, bzw. 180 s. Es wurde ein 100er Mikroskopobjektiv verwendet.

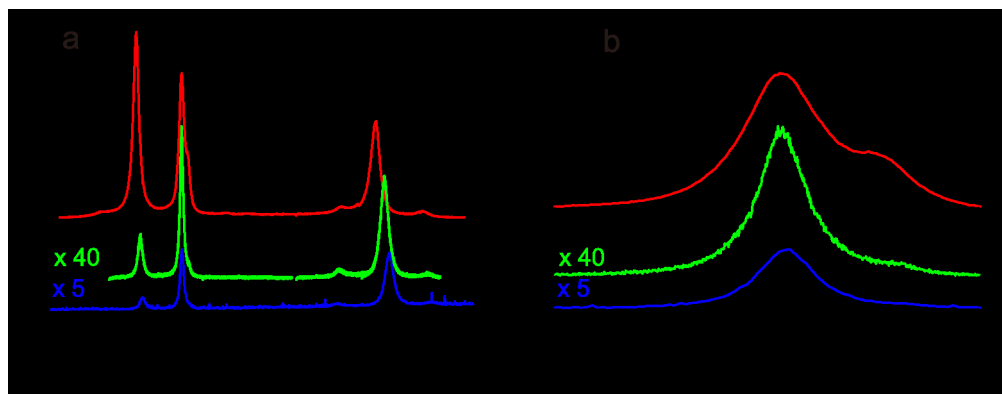


Abb. 31 - Raman-Spektren der Feststoffprobe (a) und (b).

In Abbildung 31 sind die Raman-Spektren der Feststoffproben dargestellt. Um die Spektren besser vergleichen zu können, wurden sie ggf. mit einem entsprechenden Faktor multipliziert. Abbildung 31 (a) zeigt die vollständigen Spektren, in (b) wurde zur besseren Veranschaulichung ein Spektralbereich von 1500 bis 1650cm<sup>-1</sup> gewählt. Da der Ursprung der einzelnen Peaks und somit auch die exakte Zuordnung nicht bekannt sind, wurden die Peaks mit römischen Ziffern durchnummeriert. In Tabelle 8 sind die Banden und deren vermutete Zuordnungen dargestellt.

Tab. 8: *Raman-Banden der aufgenommenen Spektren.*

Bande (cm <sup>-1</sup> )	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Zuordnung <sup>a</sup>	T	D	G	D'	n.a.	n.a.	G'	2D	2G
Pos.(633nm)	1134	1328	1580	1613	1827	1944	2462	2656	2920
Pos.(514nm)	n.a.	1352	1580	1618	n.a.	n.a.	2450	2701	2943
Pos.(457nm)	n.a.	1364	1580	n.a.	n.a.	n.a.	2442	2731	2962

<sup>a</sup>Vermutete Zuordnung laut erster Literatur Recherche

Es zeigt sich deutlich, dass die Positionen einiger Banden abhängig von der Anregungswellenlänge sind. Andere Banden sind es nicht. Ebenfalls abhängig von der Anregungswellenlänge ist das Intensitätsverhältnis einiger Banden zueinander. Es wird an dieser Stelle aber verzichtet, auf die einzelnen Unterschiede einzugehen. Einen guten Ansatz zur Interpretation liefern die Arbeiten von Ferrari et al.<sup>[71–73]</sup>.

Auf Grund der Form des 2D-Peaks kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der vermessenen Probe um Graphit handelt<sup>[70]</sup>. Es wurde ebenfalls versucht, mögliche Schichten mit Hilfe von mikromechanischem Spalten unter Verwendung von Scotch<sup>TM</sup>-Tape auf ein Si/SiO<sub>2</sub>Substrat aufzubringen. Die Schichtdicke des SiO<sub>2</sub> beträgt 280nm und ist somit optimal um dünnste Graphitschichten bis hin zum Graphen sichtbar zu machen.<sup>[74]</sup> Die Probe war dabei in ihrem Verhalten dem Graphit sehr unähnlich. Eine Schichtstruktur war damit nicht nachweisbar. So konnte auch Graphen<sup>[70]</sup> ausgeschlossen werden. Auf Grund der Spektren und aufgrund der Konsistenz der Gebilde wird ebenfalls ausgeschlossen, dass es sich um Diamant handelt<sup>[75]</sup>.

Die größte Ähnlichkeit weisen die Spektren mit Carbonanotubes (CNTs) auf. Es kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei den vermessenen Proben um amorphen Kohlenstoff handelt.

Eine eindeutige Identifizierung der Feststoffproben ist leider nicht gelungen. Da diese Gebilde keinen positiven Einfluss auf das eigentliche Ziel dieser Arbeit hatten, wurde von weiteren tiefergreifenden Untersuchungen zur genauen Identifikation abgesehen.

Das Mikrowellenplasma befindet sich nicht im Temperaturgleichgewicht. Das kugelförmige Plasma hat verschiedene Temperaturbereiche, wobei es im Inneren deutlich heißer ist als an der Plasmarandzone. Butler et al.<sup>[54]</sup> haben die verschiedenen Zonen und Bereiche näher betrachtet und mit entsprechenden Untersuchungen

Theorien zu den verschiedenen Spezies in den unterschiedlichen Plasmazonen entwickelt. Dabei ist die Bandbreite der Gastemperaturverteilung von ca.  $T_{\text{gas}} \sim 3000$  K im Zentrum der Plasmakugel bis zu annähernd Raumtemperatur in der Nähe des Quarzglases. Die entsprechende Teilchendichte der Wasserstoffatome, die eine entscheidende Rolle für die gewünschte Konvertierungsreaktion von Methan spielen ist höher, je höher die Gastemperatur ist. Somit ist im Zentrum die höchste Dichte an Wasserstoffatomen zu finden. Die entscheidende Reaktion, bei der aus Methan Acetylen gebildet wird, ist die Plasmarandzone mit Temperaturen  $T_{\text{gas}} \sim 1400$  K. Unterhalb dieser Temperatur ist das Gleichgewicht zwischen Methan und Acetylen zum Methan hin verschoben und oberhalb dieser Temperatur ist Acetylen das favorisierte Produkt. Im Plasmazentrum sind weder Methan noch Acetylen Spezies nachweisbar, aber aufgrund der ausgeprägten Swan Banden sollten  $\text{C}_2$  Spezies vorhanden sein. Im Falle der Diamant CVD bilden diese Spezies die Grundlage des Kristallwachstums. Im Falle der Acetylsynthese müssen die Spezies mit Wasserstoff reagieren um Acetylen zu bilden. Dieser Sachverhalt mündete in dem Versuch, in der direkten Nähe des Plasmas eine Lanze zu positionieren, mit der zusätzlich Wasserstoff in den Reaktionsraum eingedüst werden konnte. Die Lanze bestand aus einem Kupferrohr, an dessen Ende ein Gasauslass mit sechs Düsen angelötet war. Die Lanze war höhenverstellbar und konnte somit unterschiedlich tief in den Reaktionsraum eindringen. Ein direkter Zusammenhang auf die Konvertierung von Methan zu Acetylen konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Auch die Eintauchtiefe der Lanze hatte wenig Einfluss auf die Konvertierung von Methan. Allerdings bot die Oberfläche der Lanze bei Eintauchtiefen, bei der die Lanze Kontakt mit dem Plasma hatte eine Grundlage für CVD. Es bildeten sich die gleichen Gebilde, die bereits bei den Versuchen mit dem Prallkörper entstanden waren. Zusätzlich hatte die Lanze aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit auch Einfluss auf die Stabilität des Plasmas.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Konvertierung von Methan zu Acetylen im Mikrowellenplasma mit sehr guten Ausbeuten, niedrigen SEI und niedrigen SER möglich ist. Es wurde gezeigt, dass der Prozess über einen großen Volumenstrombereich (1 l/min - 550 l/min) und in unterschiedlichen Druckbereichen (10 mbar - 300 mbar) sehr gut funktioniert. Es konnten klare Druckbereiche herausgearbeitet werden, bei denen eine nahezu rußfreie Prozessführung möglich war. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass auch die Variabilität der eingesetzten Mikrowellenleistung über einen großen Bereich möglich ist, wobei Leistungen von 800

W bis zu 100 kW getestet wurden. Der Konvertierungsprozess ist von diversen Randbedingungen abhängig. So haben Druck, Volumenstrom, Leistung und Anregungsfrequenz jeweils Einfluss auf die Reaktion und auf den Grad der Konvertierung. Das richtige Verhältnis dieser Parameter zueinander führt zu guten Umsätzen. Die geometrische Form des Plasmas hatte ebenfalls großen Einfluss auf die Reaktion. So bildet sich bei ausreichend großen Volumenströmen und damit einhergehenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine Vortexströmung, und die Kugelform des Plasmas änderte sich dabei in eine ellipsoide, fadenförmige Form. Wurde der Reaktor in diesen Bereichen betrieben, konnten hervorragende Ergebnisse erzielt werden. Des Weiteren erschien es auch sinnvoll, das Eduktgas im Überschuss zur eingekoppelten Leistung zu fahren. Ein zu geringer Eduktanteil oder eine im Vergleich dazu zu hohe eingekoppelte Leistung führte zur schnellen Rußbildung.

Der schwierigste Teil bei der Prozessführung war das Anfahren des Reaktors. Das Plasma zündete in Druckbereichen  $< 10$  mbar bei optimaler Einstellung der E/H - Tuner. Anschließend musste der Volumenstrom erhöht werden. Allerdings konnte der Volumenstrom nur langsam erhöht werden, da ein stabiles Plasma nur durch permanentes Nachregeln der E/H - Tuner gewährleistet werden konnte. Gleichzeitig war aber zu Beginn des Prozess das Verhältnis zwischen Edukt und angebotener Mikrowellenleistung klar zu Ungunsten der Prozessführung, da dabei Ruß entstand. Es stellte sich demnach als äußerst vorteilhaft heraus, den Prozess mit Wasserstoff zu starten und erst bei höheren Volumenströmen ( $> 40$  l/min) Wasserstoff gegen Methan zu substituieren. Das Anfahren des Feldversuchsreaktors erwies sich im Vergleich zu dem 6 kW Reaktor als unproblematischer. Gezündet wurde das Plasma auch bei diesem Reaktor im Druckbereich  $\sim 10$  mbar. Anschließend konnte ein Wasserstoffvolumenstrom von ca. 50 l/min eingestellt werden. Aufgrund der größeren Dimensionierung der Anlage, war allerdings das Verhältnis von Wasserstoff zu Methan bei der anschließenden Substitution der Edukte unkritisch, da sehr schnell Volumenströme größer 150 l/min Methan erreicht wurden, ohne dabei ein instabiles Brennen des Plasmas zu riskieren. Die Prozessführung der Feldversuchsanlage war größtenteils EDV gestützt, was die Arbeit an diesem Reaktor deutlich erleichterte.



#### 4.4 Umsetzung von Kohlenstoffdioxid im MW Plasma

Die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid im Plasma benötigt relativ hohe Leistungen. Im Vergleich dazu lassen sich Methan-, Argon oder Wasserstoffplasmen bei deutlich niedrigeren Leistungen stabil betreiben. Die Abbildung 32 zeigt ein typisches Plasma von Kohlenstoffdioxid bei Atmosphärendruck. Dabei ist die blaue Färbung des Plasmas deutlich zu erkennen. Im Vergleich dazu leuchtet ein Methanplasma im optimalen Druckbereich (~200 mbar) grün.

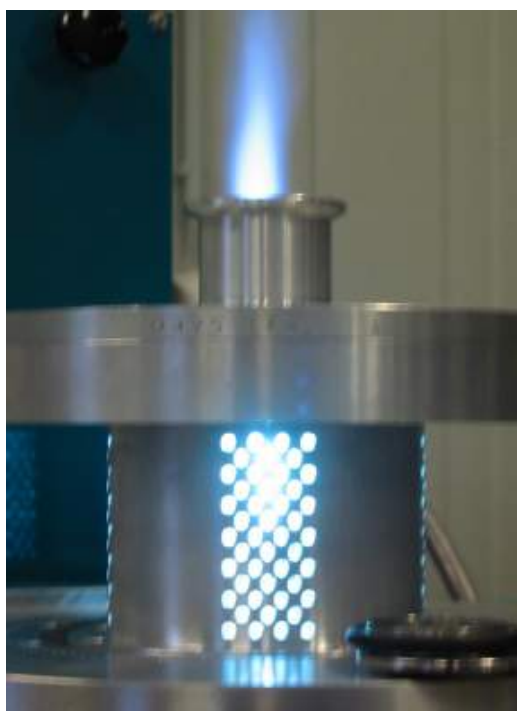


Abb. 32 - Kohlenstoffdioxidplasma bei Atmosphärendruck und 6 kW Leistung

Der Anregungsprozess im Mikrowellenplasma kann grundlegend zu zwei Reaktionen führen:



Der stark endotherme Charakter zeigt sich in den Reaktionsenthalpien der beiden Gleichungen 4.4.1 und 4.4.2. Wobei die Zersetzung von Kohlenstoffdioxid in seine Elemente einen besonders energieraupendigen Prozess darstellt bzw. liegt die Gleichgewichtskonstante der Zersetzungsreaktion bei ca. 1000 K klar auf der linken Seite. Erst ab Temperaturen von über 4000 K verschiebt sich das Gleichgewicht zu

Gunsten der Zersetzung in die Elemente. Eine Zersetzung von Kohlenstoffdioxid erschien aus technischer Sicht nicht sinnvoll, so dass der Fokus auf die maximal mögliche Bildung von Kohlenstoffmonoxid gelegt wurde.

Wie schon beschrieben erforderte die Anregung von Kohlenstoffdioxid einen ausreichend großen Energieeinsatz. Allerdings wurden nur Teile der eingekoppelten Energie für die chemische Reaktion genutzt. Der überschüssige Energiebetrag erwärmte das Produktgas. Im Vergleich zur Konvertierung von Methan bei der unter optimalen Bedingungen ( $P = 6 \text{ kW}$ ;  $V = 100 \text{ l/min}$ ) im Afterglow Temperaturen im Bereich  $T_{\text{gas}} \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen wurden, wurde bei der Zersetzung von Kohlenstoffdioxid Temperaturen im Afterglow von  $T_{\text{gas}} > 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen. Unter diesem Hintergrund musste der Leistungseintrag so gewählt werden, dass im Plasma ausreichend angeregte Spezies gebildet wurden, die Gastemperatur im Afterglow aber nicht zu stark anstieg, da dieses die Rückreaktion von CO und  $\text{O}_2$  zu  $\text{CO}_2$  begünstigte. Somit fanden zwei gegenläufige Prozesse statt. Im Plasma wurde Kohlenstoffdioxid angeregt und zersetzt und im heißen Afterglow fand die entsprechende Rückreaktion statt.

Der Nachweis des Kohlenstoffmonoxids war mit der OES kaum möglich, da die Intensität der Linien im Spektrum zu niedrig war, um diese im Rauschen zu isolieren. Allerdings konnte der PGC die Existenz des Kohlenstoffmonoxids im Produktgas eindeutig nachweisen. Zusätzlich war eine Quantifizierung des Anteils an CO im Produktgas möglich.

Eine Bildung von Ruß während der Reaktionen konnte gar nicht beobachtet werden. Einerseits befand sich das Gleichgewicht dieser Reaktion nahezu komplett auf der Seite des Kohlenstoffdioxids und andererseits konnte angenommen werden, dass der gebildete Ruß aufgrund der hohen Gastemperatur spätestens im Afterglow mit Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert wurde. Im Umkehrschluss scheint das Vorhandensein von sauerstoffhaltigen Spezies im Plasma die Rußbildung auch effektiv zu unterbinden, was in Ansätzen auch bei der Acetylsynthese einzusetzen wäre.

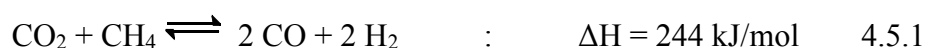
Die erhaltenen Ausbeuten in Bezug auf Kohlenstoffmonoxid lagen zwischen 20-30 %. Wie schon beschrieben, führte eine weitere Erhöhung der eingekoppelten Energie bzw. Leistung lediglich zu höheren Gastemperaturen im Afterglow und nicht zwangsläufig zu größeren Ausbeuten. Der Grund hierfür war die Konkurrenz der Hin- und Rückreaktion bei der Zersetzung des Kohlenstoffdioxids zu Kohlenstoffmonoxid. Das heißt, eine Erhöhung der Ausbeute war lediglich durch spontanes Abkühlen des

Produktgases möglich, um eine Rückreaktion des Kohlenstoffmonoxids zu verhindern. Hier erschien der bereits beschriebene Gaskühler als praktikable Lösung, zumal ein Quenchen mit Wasser konstruktiv und aufgrund des Unterdrucks im Reaktor nicht machbar war. Die Durchführung der Reaktion im Unterdruckbereich ( $p \sim 300$  mbar) brachte eine weitere Erhöhung der Ausbeute mit sich, da hieraus auch niedrigere Gastemperaturen aufgrund der geringeren Teilchendichte resultierten.

Abschließend erschien der Weg der Zersetzung von Kohlenstoffdioxid mittels Mikrowellenplasmen als durchführbar und es konnten dabei moderate Ausbeuten erhalten werden. Eine großtechnische Nutzung zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid erschien auf diesem Weg allerdings nicht umsetzbar. Vielversprechender war der Ansatz, das Kohlenstoffdioxid direkt mit Methan im Plasma zu konvertieren.

#### 4.5 Umsetzung von Methan / Kohlenstoffdioxid Gemischen im MW Plasma

Die Umsetzung von Methan und Kohlenstoffdioxid im Gemisch erschien aus technischer Sicht sinnvoll, da gerade in Biogasprozessen Mischungen aus diesen beiden Gasen dominieren. Die derzeitigen technischen Anwendungen dieser Gasmischungen beschränken sich im Wesentlichen auf thermische Anwendungen, wobei entweder das Gemisch direkt in einem Strom- und Wärme - erzeugenden BHKW umgesetzt wird oder nach Aufreinigungsschritten das Methan in die vorhandene Erdgasinfrastruktur eingespeist wird. Die Umsetzung von Methan und Kohlenstoffdioxid zu Synthesegas sollte einen weiteren sinnvollen Nutzungspfad eröffnen:



Grundsätzlich könnten diverse Kohlenwasserstoffe als Edukt eingesetzt werden, allerdings hat gerade Methan die Vorteile des günstigen C/H Verhältnisses um ein wasserstoffreiches Synthesegas zu produzieren und Methan ist preiswert und unkompliziert zu beschaffen.

Da bereits bei den Versuchen mit Kohlenstoffdioxidplasmen aufgefallen war, dass es nicht zur Verrußung des Reaktors kam und auch die Methankonvertierung nahezu rußfrei realisiert werden konnte, sollten auch die Versuche mit der Mischung aus Kohlenstoffdioxid und Methan unter Einbezug der bisher gewonnenen Erkenntnisse nahezu rußfrei durchzuführen sein. Es sollte untersucht werden, wie sich Mischungen

der beiden Gase verhalten, bei dem der Kohlenstoffdioxidanteil zwischen 30 - 70 % variieren sollte.

Beim Anfahren des Reaktors wurde auf die bereits im Vorfeld gewonnen Erkenntnisse zurückgegriffen. Das Zünden des Plasmas gelang bei einem Druck von  $< 10$  mbar und zu Beginn der Versuche wurde stets einen Volumenstrom  $V = 40$  l/min Wasserstoff vorgelegt. Dieser wurde sukzessive durch Methan substituiert und ein Volumenstrom  $V = 100$  l/min und eine Leistung  $P = 6$  kW eingestellt. Über einen weiteren Massendurchflussmesser wurde entsprechend Kohlenstoffdioxid zugeführt, bis das gewünschte Mischungsverhältnis eingestellt war.

Das Produktgas bestand im Wesentlichen aus folgende Gasen:

*Methan, Kohlenstoffdioxid, Acetylen, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid.* Des Weiteren konnte anhand von Kondensation in den Gasleitung im Reaktorausgang auch auf die Existenz von Wasser geschlossen werden. Die Menge des entstandenen Wasser ließ sich allerdings nicht quantifizieren.

Aus thermodynamischer Sicht sollte die Zersetzung von Methan der favorisierte Prozessschritt sein:



Angeregtes Kohlenstoffdioxid müsste nach den Erkenntnissen der Vorversuche zu Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff zerfallen, so dass der Sauerstoff anschließend den atomaren Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid oxidieren kann.



Demnach sollte ab einem Verhältnis  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 50/50\%$  theoretisch kein Acetylen oder Ruß mehr gebildet werden und das Produktgas lediglich aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff und nicht umgesetzten Methan und Kohlenstoffdioxid bestehen. Dieser Ansatz sollte sich bei den Versuchen mit variierenden  $\text{CO}_2$  - Anteilen bestätigt werden können. Tatsächlich konnten gezeigt werden, dass der Acetylenanteil im Produktgas mit ansteigenden  $\text{CO}_2$  - Anteilen im Eduktgas sinkt und entsprechend mehr CO entstand. Tabelle 9 stellt die untersuchten Eduktgemische dar:

Tabelle 9 - Eduktzusammensetzung

Leistung [kW]	Druck[mbar]	V <sub>CH<sub>4</sub></sub> [l/min]	V <sub>CO<sub>2</sub></sub> [l/min]	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>
6	200	100	70	1 : 0,7
6	200	100	90	1 : 0,9
6	200	100	100	1 : 1
6	200	100	110	1 : 1,1
6	200	100	130	1 : 1,3

Wurde der Reaktor unterstöchiometrisch, also mit zu geringem Kohlenstoffdioxidanteil betrieben, konnte noch Acetylen im Produktgas nachgewiesen werden. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Eduktgases gemäß der Reaktionsgleichung 4.5.1 führte zu einem kaum messbaren Anteil Acetylen im Eduktgas. Da die Anregung von Methan im Plasma energetisch günstiger ist, als die Anregung von Kohlenstoffdioxid musste davon ausgegangen werden, dass Acetylen im Reaktor entsteht und im zweiten Schritt mit entstandenem Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff oxidiert.



Aufgrund der deutlich größeren statistischen Wahrscheinlichkeit, dass ein Sauerstoffteilchen auf ein Methanmolekül trifft, ist die Reaktion mit Methan ebenso als möglicher Abbauschritt des Sauerstoffs zu betrachten. Dabei sind grundsätzlich zwei Wege denkbar:



Abbildung 33 stellt die Versuchsergebnisse graphisch dar.

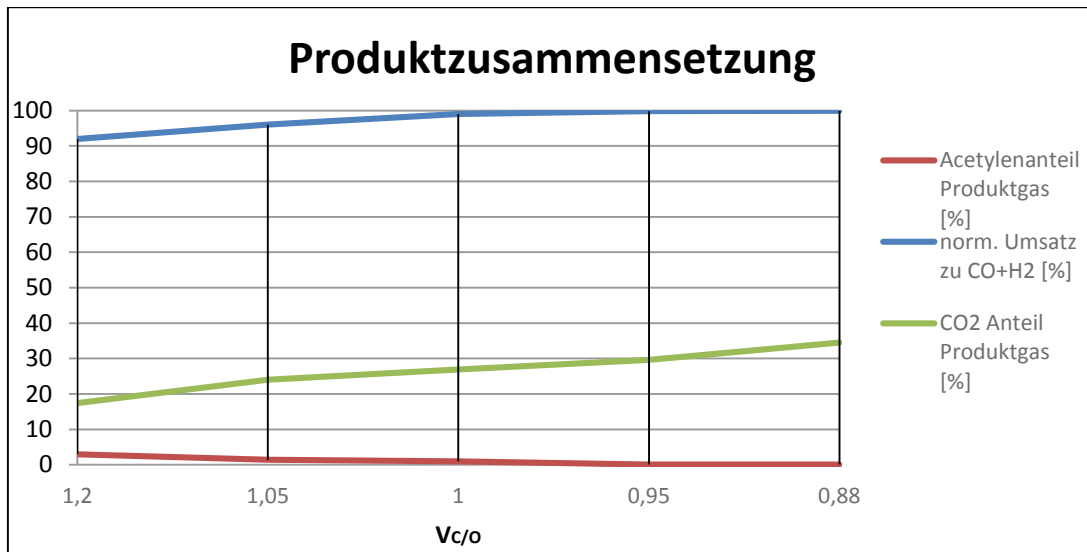


Abb. 33 – Ergebnisse verschiedene C/O Verhältnisse bei 6 kW Leistung

Entgegen den in der Literatur häufig dargestellten Versuchen, bei den Argon als stabilisierendes Gas zusätzlich eingedüst wurde, wurden die hier dargestellten Versuche ohne Argon durchgeführt. Die Stabilität des Plasmas konnte über Zeiträume von einigen Stunden erhalten und gezeigt werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass mit Hilfe von Mikrowellenplasma Mischungen aus Methan und Kohlenstoffdioxid mit guten Ausbeuten zu Synthesegas umgesetzt werden konnten. Somit erscheint auf diesem Weg ein neuer Nutzungspfad für biogen produzierte Gase, die hauptsächlich aus den beiden genannten Gasen bestehen. Da die Plasmareaktoren äußerst unempfindlich gegen Verunreinigungen im Produktgas (H<sub>2</sub>S oder NH<sub>3</sub>) reagieren, ließen sich die Biogase direkt in einem Mikrowellenplasmareaktor zu Synthesegas umsetzen. Die Anwesenheit von Wasser dürfte den Umsatz zu Synthesegas sogar noch erhöhen, aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffanteils im Produktgas.

#### 4.6 Umsetzung von Methan im Argon MW Plasma

In vielen Literaturstellen<sup>[11-13,56]</sup> ist beschrieben, dass Argon als Stabilisierungsgas positive Effekte auf die Umsetzung von Methan im Plasma hat. Dabei geht es insbesondere um die häufig beschriebene Problematik der Rußbildung und die damit einhergehende Verunreinigung des Reaktors. Der gebildete Ruß setzt sich

unter anderem an den Quarzwänden des Reaktorglases ab und schirmt das Plasma zunehmend von der eingekoppelten Mikrowellenstrahlung ab. Es folgt die Destabilisierung des Plasmas bis hin zum Erlöschen. Argon wirkt hierbei im Wesentlichen als Verdünnungsgas, so dass deutlich weniger Rußpartikel entstehen. Allerdings benötigt auch Argon Energie, um ein entsprechendes Plasma auszubilden. Das heißt, dass die Anwesenheit des Argons grundsätzlich niedrigere Ausbeuten in Bezug auf die Methankonvertierung haben sollte. Im Rahmen der Versuche mit Argonplasmen wurde untersucht, inwiefern sich die Methankonvertierung in puncto Ausbeute, Rußbildung und Produktzusammensetzung verhält und wie sich diese Ergebnisse im Rahmen der bereits mit reinen Methanplasmen erhaltenen Ergebnisse decken.

Die Versuche wurden wie schon in vorhergehenden Kapiteln beschrieben im Druck  $p \sim 10$  mbar gestartet. Bei diesem Druck ließ sich das Plasma leicht zünden. Anschließend wurde ein Volumenstrom  $V = 40$  l/min Argon in den Reaktor eingebracht und das Plasma durch Einstellen der E/H-Tuner stabilisiert. Methan wurde mit Volumenströmen bis zu 10 l/min zudosiert. Die Leistung des Plasmas wurde zwischen 2 - 6 kW variiert.

Tabelle 10 - *Ergebnisse der Argon / Methan Versuche mit einem Argon Volumenstrom  $V = 40$  l/min*

SER [eV]	SEI [eV]	Flow CH <sub>4</sub> [l/min]	Leistung	Druck [mbar]	Ausbeute [%]
52	13,9	2	2	50	15
24	8,4	5	3	200	30
23	8,4	5	3	60	34
16	4,2	10	3	60	50
60	25	2	3,5	260	13
34	10	5	3,5	260	22
28	6,3	10	4,5	60	30
22	6,3	10	4,5	100	35
23	8,4	10	6	100	35

Bei den dargestellten Versuchen konnten äußerst unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Die SER schwankten zwischen 16 - 60 eV bei SEI zwischen 4,2 - 25 eV. Insgesamt wurden im Vergleich zu den Versuchen mit reinem Methan deutlich schlechtere Ergebnisse erhalten. Die beste Ausbeute wurde bei einer Leistung von  $P = 3$  kW erhalten und betrug ca. 50 %. Die Versuche waren begleitet von permanenten

Problemen mit Rußbildung. Infolgedessen mussten die Versuche regelmäßig unterbrochen werden, um den Reaktor zu reinigen. Es ist davon auszugehen, dass ein Grund für die vergleichsweise schlechten Ergebnisse in den Verrußungsproblematik lag. Der gebildete Ruß absorbierte einen Teil der Mikrowellenstrahlung und damit der eingebrachten Leistung. Diese stand dann nicht mehr für die Konvertierungsreaktion zur Verfügung, was geringere Ausbeuten und vergleichsweise hohe SER zu Folge hatte. Im ungünstigsten Fall verrußte das gesamte Reaktorquarzglas, was das Erlöschen des Plasma bedeutete. Somit konnten die vielfach beschriebenen Vorteile der Methankonvertierung mit Hilfe einer Argonatmosphäre nicht bestätigt werden. Einerseits benötigt Argon offenbar schon einen Großteil der Mikrowellenleistung zur Ausbildung eines Plasmas, welche dann anschließend nicht mehr für die Konvertierungsreaktion zur Verfügung steht. Es konnte auch kein positiver katalytischer Effekt beobachtet werden, der die Acetylenbildung beschleunigt. Im Gegenteil scheint Argon eher die Methanzersetzungsreaktion gemäß 4.5.2 in dessen Elemente zu unterstützen. Die vermehrte Rußbildung lässt sich auch anhand der entstandenen Menge an Wasserstoff belegen. Entsteht bei der Acetylsynthese Wasserstoff im Verhältnis 3:1 zur Menge an Acetylen, so war bei den Versuchen stets ein deutlich höheres Verhältnis von Wasserstoff zu Acetylen zu beobachten. Es wurden Verhältnisse von 4:1 bis hin zu 8:1 beobachtet, was nur damit zu erklären war, dass fester Kohlenstoff entstanden ist, der bei der anschließenden gaschromatografischen Untersuchung nicht mehr mit erfasst wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Umsetzung von Methan im Argonplasma im Rahmen dieser Arbeit nicht zu höheren Ausbeuten an Acetylen oder Produktgemischen mit höheren Anteilen gesättigter Kohlenwasserstoffe wie Ethan geführt hat. Die in der Literatur vielfach beschriebenen Vorteile von Argon in Bezug auf die Stabilität des Plasmas und als inertes Verdünnungsgas konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Versuchen ohne Argon wurden hierbei deutlich höhere Anteile an Ruß im Eduktgas produziert, die Ausbeuten an Acetylen waren deutlich niedriger und die SER deutlich größer. Aus technischer Sicht ist der Einsatz von Argon bei der mikrowellenbasierten Acetylsynthese auch nicht empfehlenswert, da somit ein zusätzliches Gas im Eduktgemisch vorhanden wäre, welches bei nachfolgenden Aufreinigungsschritten aufwendig und somit unter Einsatz zusätzlicher Energie entfernt werden müsste.



#### 4.7 Umsetzung von Methan im Wasserstoff MW Plasma

Bei der Konvertierung von Methan im Plasma nimmt Wasserstoff eine zentrale Rolle ein<sup>[54,58]</sup>. Wasserstoff dissoziiert in Atome und dient in diesem reaktiven Zustand als Katalysator und Initialzündler bei der im Wesentlichen radikalischen Konvertierungsreaktion des Methans. Die Anwesenheit des atomaren Wasserstoffs startet die Radikalreaktion unter Abstraktion eines Wasserstoffradikals vom Methan.



Bei der Diamant CVD wird das Kohlenstoffkristallwachstum in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Als Eduktgasmischung wird hierbei 1-2 % Methan in Wasserstoff eingesetzt. Wasserstoff dient dabei einerseits als Radikalstarter und andererseits als sogenanntes Ätzgas. Es hydriert Rußpartikel und ätzt die entstehenden nicht-Diamantkohlenstoff Kristallflächen<sup>[76]</sup>. Somit sollte Wasserstoff auch einen positiven Einfluss auf die Konvertierung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen haben. Eventuell war auch zu erwarten, dass ein Wasserstoffüberschuss im Plasma für eine Verschiebung des Produktgasgemisches hin zu gesättigten Verbindungen sorgen sollte. Erwiesenermaßen ist Acetylen das thermodynamisch favorisierte Produkt bei der Umsetzung von Methan im Plasma, trotzdem war es denkbar, dass gerade auch eine hohe Dichte an angeregten Wasserstoff hier zu einer Hydrierung der Mehrfachbindungen genutzt werden könnte.

Analytisch war der angeregte Wasserstoff sehr gut zu detektieren. Eine Linie im Spektrum bei ca. 656,1 nm und eine Linie bei 486,5 nm sind Hinweise auf angeregte Wasserstoffspezies. Die Emissionslinie bei 656,1 nm entspricht einem  $\alpha$ -Übergang (ein Photon Übergang) der Balmer Serie während die Emissionslinie bei 486,5 nm einem  $\beta$ -Übergang (zwei Photonen Übergang) der Balmer Serie entspricht. Beide Linien sind im unten dargestellten Spektrum sehr gut zu erkennen, wobei die Linie des  $\alpha$ -Übergangs deutlich intensiver erscheint und somit auch besser als Prozesskontrolle benutzt werden konnte. Die weiteren Übergänge der Balmer Serie waren mit der gegebenen spektroskopischen Methode nicht mehr messbar, da sie im Rauschen bzw. im Emissionsspektrum des Plasmas untergegangen waren.

Somit gab es eine einfache halbquantitative analytische Methode zur Abschätzung der Anregungsqualität des Plasmas bei gegebenem Volumenstrom. Die Intensität der Linien im Spektrum ist ein Maß für die Konzentration der zugehörigen Spezies. Zwar war auf diesem Wege keine absolute Messung möglich, aber die Relation der Intensitäten der Spektrallinien verschiedener Spektren konnte direkt in Relation zu den Konzentrationen der Spezies gesetzt werden. Eine große Intensität bedeutete auch eine hohe Konzentration.

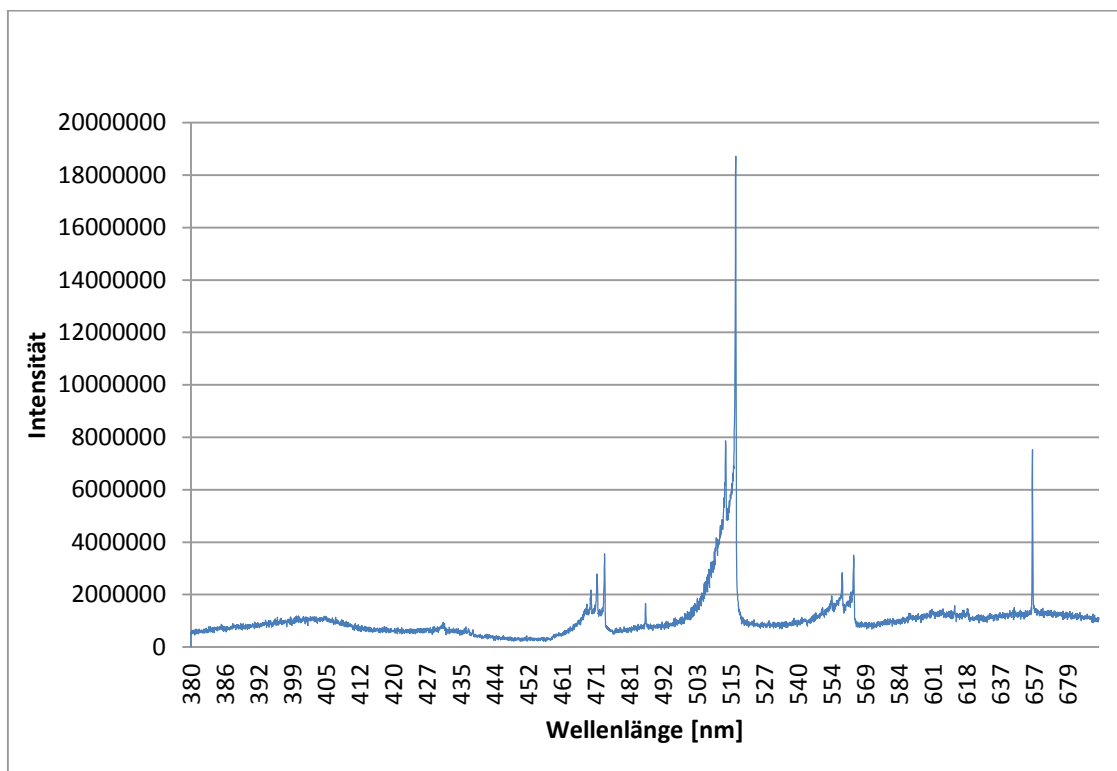


Abb. 33 - typisches Spektrum einer Mischung aus Methan und Wasserstoff im Verhältnis  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 50 \% / 50 \%$

Die Versuche mit Wasserstoffplasmen wurden über einen großen Volumenstrombereich von  $V = 1 \text{ l/min}$  bis  $V = 100 \text{ l/min}$  und einen Leistungsbereich von  $P = 800 \text{ W}$  bis  $P = 12,5 \text{ kW}$  durchgeführt. Dabei wurde auch der Einfluss des Druckes von wenigen Millibar bis hin zu Atmosphärendruck untersucht. Es fiel dabei besonders auf, dass bei kleinen Volumenströmen  $< 10 \text{ l/min}$  eine nahezu quantitative Konversion des Methan stattfand. Allerdings geschah dies nur unter Einsatz von eingekoppelten Leistungen, die theoretisch auch über 100 % Umsatzraten erreichen konnten. Offensichtlich wurde tatsächlich kein Ruß produziert, bzw. wurde dieser umgehend mit Wasserstoff hydriert. Im Vergleich zu den vorher angesprochenen

Argonplasmen, konnten deutlich bessere Konversionsraten, Ausbeuten und SER erreicht werden. In Abbildung 34 sind die Konversionsrate, die normierte Ausbeute und die SER für den Volumenstrombereich zwischen 1 - 100 l/min dargestellt. Dabei werden die besonders hohen (nahe 100 %) Konversionsraten bei Volumenströmen von Methan  $< 5$  l/min deutlich. Allerdings erkennt man auch an den SER das dies nur unter Einsatz von hohen Leistungseinkopplungen möglich ist. Verständlicherweise fällt bei höheren Methanvolumenströmen die Konversionsrate deutlich ab, da die eingekoppelte Leistung nicht mehr für die Konversion des gesamten Volumenstroms ausreichte. Anhand der normierten Ausbeute wird aber ersichtlich, dass die Energieeffizienz der Reaktion mit zunehmendem Volumenstrom ansteigt, was auch in den sinkenden SER zu erkennen ist.

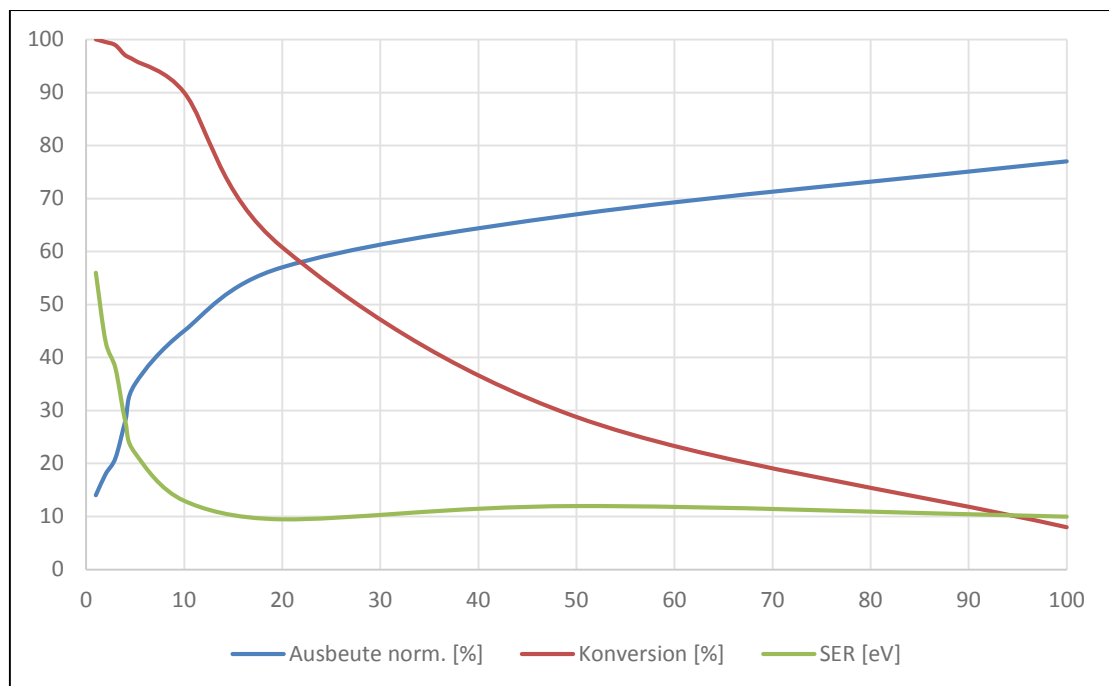


Abb. 34 - Methankonvertierung im Wasserstoffplasma; die horizontale Achse stellt den Methanvolumenstrom dar. Der Volumenstrom des Wasserstoffs lag jeweils bei 70 l/min.

Es muss allerdings auch beachtet werden, dass sich das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Methan kontinuierlich mit steigendem Methanvolumenstrom ändert, da für die oben dargestellten Kurven der Volumenstrom bei  $V = 70$  l/min lag. Die eingesetzte Leistung lag ab einem Volumenstrom von 10 l/min bei 6 kW. Aus den Versuchen ergab sich optimales Verhältnis von Wasserstoff zu Methan von 7:1 oder größer, bei dem Konversionsraten größer 98 % erreichbar waren. Aber auch bei den Versuchen mit Wasserstoffplasmen bleibt festzustellen, dass ein Teil der eingesetzten Energie für die Anregung und den Erhalt des Wasserstoffs bzw. Wasserstoffplasmas

verloren ging und nicht für die Konvertierungsreaktion zur Verfügung stand. Unter den Gesichtspunkten der Reaktionsführung und Konversionsraten, ist der Einsatz von Wasserstoffplasmen äußerst empfehlenswert, da einerseits eine Verrußung der Plasmaanlage nahezu ausbleibt und weil bei der Konvertierung von Methan zu Acetylen sowieso Wasserstoff entsteht, der bei einer anschließenden Aufreinigung abgetrennt werden müsste. Somit könnte der Wasserstoff auch im Kreis gefahren werden, was eine dauerhafte Zudosierung zum Prozess unnötig machen würde. Diese und weitere Vorteile von Wasserstoffplasmen werden bereits seit Jahren für CVD Prozesse genutzt und im technischen Maßstab eingesetzt. Somit würde auch die Konvertierung von Methan unter Einsatz von Wasserstoffplasmen großtechnisch realisierbar sein.

#### **4.8 Abhängigkeiten der Methankonvertierung von Druck, Temperatur und Volumenströmen und Strömungsgeschwindigkeiten**

Bei der Vielzahl der durchgeführten Versuche konnten diverse Abhängigkeiten der Konvertierungsreaktion von äußeren Einflüssen und Parametern festgestellt werden. Der gesamte Prozess reagiert sehr empfindlich auf die Änderung von Mikrowellenleistung, Druck und Volumenströmen. Das Zusammenspiel von Druck und Volumenstrom bestimmt die Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor. Allerdings sollten diese nur einen geringen Anteil an Veränderungen im Gesamtprozess haben, da die Strömungsgeschwindigkeiten und damit die Verweilzeiten im Plasmareaktor klein sind in Relation zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge im Plasma. Grundlegend konnte das Plasma gut in Druckbereichen  $< 10$  mbar gezündet werden. Aufgrund der niedrigen Dichte bei diesem Druck konnten aber nur kleine Leistungen (1-2 kW) ins Plasma eingekoppelt werden. Höhere Leistungen wurden entweder reflektiert oder erwärmten die Peripherie des Reaktors übermäßig stark.

Das Volumen des Plasmas war abhängig vom Druck und von der eingekoppelten Leistung im Reaktor. Besonders großvolumige Plasmen wurden bei niedrigen Drücken erhalten, bei denen der Leistungseintrag allerdings beschränkt war. Mit der Erhöhung des Druckes verringerte sich das kugelförmige Plasmavolumen, was mit der Erhöhung der Mikrowellenleistung zum Teil kompensiert werden konnte. Um allerdings einen möglichst hohen Anteil des eingesetzten Eduktgases im Plasma zu konvertieren, musste das Plasma ein möglichst großes Volumen einnehmen. Alternativ dazu konnte versucht werden, den Volumenstrom gezielt, durch das Plasma zu leiten. In der Praxis gelingt

dies sehr gut. Mit einer entsprechenden Konstruktion im Reaktoreingang, ließ sich eine Strömung produzieren, die geordnet durch die Mitte des Reaktors strömte. Diese Strömung benötigte aber Volumenströme  $> 40$  l/min. Bei diesen Volumenströmen änderte sich die kugelförmige Form des Plasmas in eine ellipsoide Form, die mit zunehmenden Volumenstrom auch deutlich in der Längenausdehnung zunahm. Die sogenannten Plasmafäden erreichten Längenausdehnungen bis zu 20 cm und reichten bis in den Reaktorausgang hinein. Somit konnte mit der geordneten Vortex Strömung eine sehr gute Durchströmung des Plasmas erreicht werden, was sich in den sehr guten Ausbeuten und Umsätzen der Methankonvertierung widerspiegelte.

Eine Simulation der Vortexströmung ist in Abbildung 35 dargestellt. Das Plasma wurde der Einfachheit halber als Kugel simuliert. Der Einfluss der Wärmekonvektion wurde hierbei auch ignoriert. Die blauen und grünen Zonen stellen die erwünschten Strömungsverhältnisse dar, wobei auch deutlich wird, dass die Strömung sich erst mit zunehmender Höhe im Reaktor einer perfekten Vortexströmung (grüner Bereich) annähert. Konstruktiv wären dann definierte Einlauf- und Auslaufstrecken im Reaktor zu beachten, da diese Einfluss auf die Strömung haben.

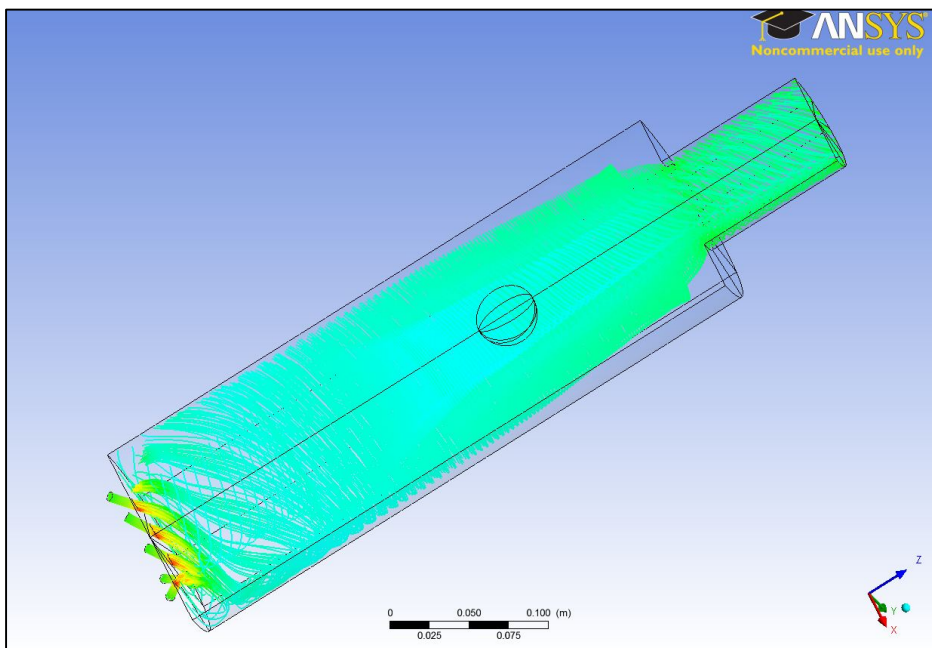


Abb. 35 - Vortexströmung mit Plasmakugel (Simulation mit Ansys;  $P = 12,5$  kW;  $V_{CH_4} = 500$  l/min;  $T_{Plasma} \sim 1000$  °C)

Die Abbildung 36 simuliert die Verteilung der Wärme unter Annahme einer Vortexströmung und einer Plasmakugel mit einer Temperatur von ca. 1500 K. Dabei ist gut zu erkennen, dass unter optimalen Bedingungen das Quarzglas nur moderaten

Temperaturen ausgesetzt ist und die größte Temperaturbelastung auf dem Ausgangsflansch des Reaktors lastete.

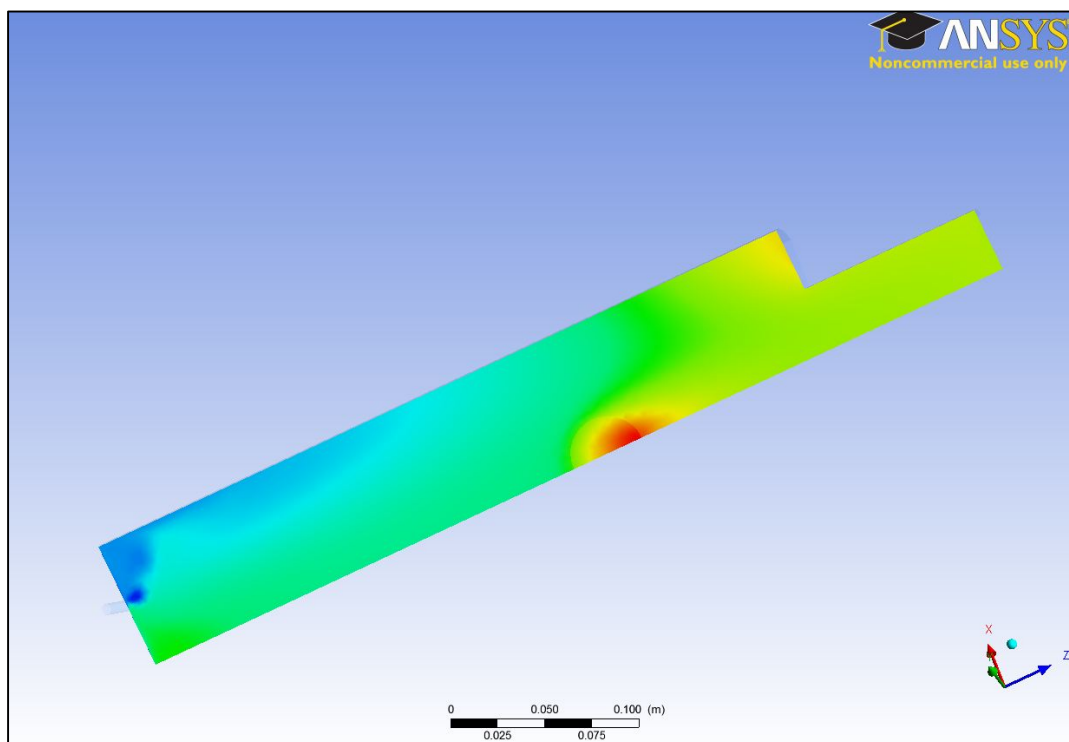


Abb. 36 - Querschnitt des Reaktors mit simulierter Wärmeverteilung unter Annahme einer Vortexströmung (Simulation mit Ansys;  $P = 12,5 \text{ kW}$ ;  $V_{\text{CH}_4} = 500 \text{ l/min}$ ;  $T_{\text{Plasma}} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Die Abbildungen 35 und 36 stellen lediglich einen annähernden Zustand im Plasmareaktor dar, da eine genaue Simulation der Vorgänge im Plasma aufgrund der vielen veränderlichen Parameter nur unter größtem Rechenaufwand möglich ist. Insbesondere die Vergrößerung des Volumens während der Reaktion und die hohen Temperaturen sowie die veränderbare Form des Plasmas machen Simulationen sehr schwierig.

Die Konvertierungsraten und Ausbeuten der Acetylsynthese wurden in unterschiedlichen Druckbereichen untersucht. Dabei konnte der Bereich zwischen 100 - 250 mbar als optimal herausgestellt werden. Bei niedrigeren Drücken war es zum Teil schwierig, die gewünschte Leistung ins Plasma einzukoppeln oder die Pumpleistung reichte nicht mehr für die gewünschten Volumenströme aus. Die Versuche mit höheren Drücken bis zu Atmosphärendruck konnte zwar auch erfolgreich durchgeführt werden, aber die Prozessführung in diesen Druckbereich war aufgrund der enorm hohen Gastemperaturen sehr schwierig. Der hohe Druck sorgt für ein geringes

Plasmavolumen. Im Umkehrschluss erhöht sich die Energiedichte im Plasma allerdings enorm, so dass es bei Drücken oberhalb von 350 mbar vermehrt zu Rußbildung kam. Des Weiteren wurde sehr viel Energie aus dem Reaktorraum herausgetragen, so dass der Bereich des Afterglows weit in das Abgasrohr reichte. Das führte zu Temperaturen in diesem Teilbereich des Reaktors von über 400 °C, was materialbedingt zu großen Schwierigkeiten in puncto Gasdichtigkeit der verwendeten Dichtringe führte.

Ganz klar herausgestellt werden konnte die Erhöhung der Konvertierungsrate mit der Erhöhung der Leistung. Dieser Zusammenhang ist aber zusätzlich von dem Druck und Volumenstrom abhängig. So dass es stets Parametersätze gab, in denen die Konvertierung optimal verlief. Diese wurden zumeist empirisch ermittelt und konnten anschließend bei Wiederholungsversuchen stets bestätigt werden. Selbstverständlich sinkt die absolut betrachtete Konvertierungsrate bei Erhöhung des Volumenstroms bei gleich bleibender Leistung. Betrachtet man hingegen die SER erhält man ein besseres Maß zur Beurteilung der Gesamtreaktion. Während bei gleicher Leistung bei niedrigen Volumenströmen durchaus nahezu 100 % Umsatz zu erzielen war, konnte die SER deutlich im zweistelligen Bereich liegen. Die Ursache hierfür lag zumeist in zu hohen Leistungseinträgen. Die hierbei überschüssige Energie erwärmte im Wesentlichen den Gasstrom. Bei zu großen Energieüberschuss konnte im daraus folgenden heißen Afterglow auch die Zersetzung von Acetylen angeregt werden, was zu einer Minderung der Ausbeute und einer Verrußung der Anlage führte.

Abschließend kann herausgestellt werden, dass eine 6 kW Mikrowellenplasmaanlage bei einer Anregungsfrequenz von 2,45 GHz sehr gut bei Volumenströmen > 50 l/min betrieben werden kann. Der optimale Druckbereich liegt zwischen 100 - 250 mbar. Es ist möglich ein stabiles Plasma bei Volumenströmen bis zu 1000 l/min in dieser Anlage zu betreiben. Allerdings liegen die absoluten Umsätze dann im einstelligen Prozentbereich, was für nachgeschaltete Reinigungsschritte nicht vorteilhaft ist.

Im Vergleich dazu lässt sich eine 100 kW Mikrowellenplasmaanlage mit einer Anregungsfrequenz von 915 MHz mit Volumenströmen bis 5000 l/min betreiben. Allerdings sind bei Volumenströmen in dieser Größenordnung diverse Anstrengungen in Bezug auf eine gute Durchströmung des Reaktionsraumes notwendig, wobei die Wirbeldose und die Ein- und Auslaufstrecken des Reaktorraumes richtig konzipiert sein müssen. Aufgrund des sehr großen Volumenstrombereiches sollte gerade die Wirbeldose variabel gestaltet sein, um volumenstromabhängig zu reagieren. Auch die

100 kW Anlage ist optimal im Druckbereich bis 250 mbar zu betreiben. Die Einstellung der optimalen Betriebsparameter in Bezug auf Druck und Volumenstrom bei gegebener Leistung lassen sich sehr gut mit Hilfe von optischer Spektroskopie ermitteln. Dabei ist besonders auf eine intensive Ausbildung der Swan Banden zu achten, die stets ein Zeichen für sehr gute Konvertierungsraten und Umsätze bzw. Ausbeuten waren.

#### 4.9 Theoretische Betrachtung der Methankonvertierung

Mit Hilfe von spektroskopischen Methoden lassen sich verschiedene Spezies detektieren, die im Plasma existieren. Als wesentliche aktive Spezies sind bei der Methankonvertierung das Methylradikal sowie der atomare Wasserstoff genannt. Betrachtet man reine Methanplasmen muss im ersten Schritt plasmainduziert ein Wasserstoffradikal abgespalten und ein Methylradikal gebildet werden.

Vielfach in der Literatur<sup>[77]</sup> beschrieben wird die Möglichkeit diverse Kohlenwasserstoffe für die Synthese von Acetylen einzusetzen. Trotzdem bestimmen nach der Konvertierung dieser Kohlenwasserstoffe zwei Gleichgewichte den Reaktionsausgang. Zum einen die Reaktion von Methan zu Acetylen und umgekehrt. Demnach wäre es theoretisch auch möglich aus höheren Kohlenwasserstoffen im Plasma Methan zu erhalten. Die Reaktion von Methan zu Acetylen findet vorrangig in der Plasmarandzone bei Temperaturen  $1400 < T_{\text{gas}} < 2200$  K statt. Die umgekehrte Reaktion vom Acetylen zu Methan findet vorrangig in den kälteren Reaktorzonen bei  $500 < T_{\text{gas}} < 1400$  K statt. Die Bildung des Acetylens findet über viele Zwischenstufen statt. Exemplarisch sollen einige dieser Reaktionen in Tabelle 10 mit Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt werden.



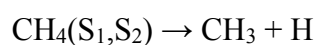
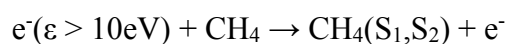
Tabelle 10 - vereinfachte Darstellung des Reaktionspfades von Methan zu Acetylen bei einer angenommenen  $T_{\text{gas}} \sim 1900 \text{ K}$

Reaktion	Reaktionsgeschwindigkeit [cm <sup>3</sup> /s] <sup>-1</sup>
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$	$2,5 \times 10^{17}$
$\text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow {}^{1/3}\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1,6 \times 10^{17}$
${}^1\text{CH}_2 \rightarrow {}^3\text{CH}_2$	$1,3 \times 10^{17}$
$\text{CH}_x + \text{CH}_y \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$1,3 \times 10^{17}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{H}_2$	$2,1 \times 10^{17}$
$\text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$2,1 \times 10^{17}$

Statistisch betrachtet sollte die Reaktion zweier Methylradikale zu Ethan zum Abbruch der radikal-gesteuerten Reaktion führen. Allerdings ist unter den gegebenen Bedingungen im Plasma die Reaktion des Ethans zum Ethylradikal viermal schneller als die Bildung des Ethans aus den Methylradikalen. Dieser Sachverhalt erklärt auch die sehr geringen Mengen an Ethan im Produktgas, da in diesem Fall die Bildung von Ethan nicht zum Reaktionsabbruch führt, sondern ausreichend Wasserstoffradikale für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen.

Basierend auf spektroskopischen Untersuchungen lassen sich in Abb. 28 diverse aktive Spezies detektieren, die den propagierten radikalischen Reaktionsverlauf bestätigen. Am deutlichsten erkennt man die Emissionslinie von C<sub>2</sub> (516 nm) und H<sub>α</sub> (656 nm). Die Emissionslinie von H<sub>2</sub> bei 518,5 nm ist nicht zu erkennen, was dafür spricht, dass im Plasma im Wesentlichen dissoziierte Wasserstoffatome existieren. Die Linie des CH Radikals ist bei 430,5 nm schwach zu erkennen, während die zweite Emissionslinie bei 388 nm nicht mehr im Rauschen zu erkennen ist.

Im Methanplasma müssen (gemäß der Definition des Plasmas) neben Methanmolekülen auch Elektronen und Ionen existieren. Die Bildung von Radikalen dürfte im Wesentlichen aus dem Zerfall von angeregten Methanmolekülen entstehen, die wiederum über Elektronenstöße angeregt werden. Die ersten beiden Anregungsenergien für Methan liegen hierfür bei  $S_1 \sim 10 \text{ eV}$  und  $S_2 = 11,7 \text{ eV}$ . Es gilt:



Die Elektronenstoßanregung des Methans wird als limitierender Schritt für die Reaktionen angesehen. Alle folgenden radikalischen Teilreaktionen, von denen die

wichtigsten in Tabelle 11 und 12 dargestellt sind, laufen im Vergleich zum Reaktionsstart schnell ab<sup>[78,79]</sup>. Sind erstmal Wasserstoffradikale gebildet, eröffnet die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Methan (4.9.1) den Reaktionskanal zur Acetylenbildung. Damit tritt die Elektronenstoß-initiierte Dissoziation in Konkurrenz zur radikalischen Wasserstoffabstraktion. Damit wird der große Einfluss des Wasserstoffs auf die Konvertierung des Methans deutlich und es wird verständlich, warum die Methankonvertierung in Wasserstoffplasmen erfolgreicher und unproblematischer verläuft als in Argonplasmen unter vergleichbaren Bedingungen. Im Umkehrschluss sollte man zum Start der Methankonvertierungsreaktion ein Wasserstoffplasma vorlegen. Im Verlaufe der Reaktion entsteht ausreichend Wasserstoff, so dass dann kein zusätzlicher Wasserstoff zum Eduktgas beigemischt werden muss. Wie in vorangegangenen Kapiteln gezeigt, würde dieser nur das Eduktgas verdünnen und die möglichen Ausbeuten damit reduzieren.

Tabelle 11 - *Dehydrierung von C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> Spezies mit H Radikalen*

Reaktion	Geschwindigkeitskonstanten [cm <sup>3</sup> /s], 1500 K	
$\text{H}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$	$5 \times 10^{-12}$	4.9.1
$\text{H}\cdot + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$6,3 \times 10^{-13}$	4.9.2
$\text{H}\cdot + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$1,8 \times 10^{-11}$	4.9.3
$\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1,2 \times 10^{-11}$	4.9.4
$\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 2 \text{CH}_3\cdot$	$6 \times 10^{-11}$	4.9.5
$\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$5 \times 10^{-11}$	4.9.6
$\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$6 \times 10^{-12}$	4.9.7
$\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$2 \times 10^{-11}$	4.9.8
$\text{H}\cdot + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	$8,8 \times 10^{-15}$	4.9.9

Tabelle 12 - *Dimerisationen mit CH<sub>x</sub> Radikalen*

Reaktion	Geschwindigkeitskonstanten [cm <sup>3</sup> /s], 1500 K	
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$6 \times 10^{-11}$	4.9.10
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$5,4 \times 10^{-13}$	4.9.11
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 +$	$3,9 \times 10^{-13}$	4.9.12
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$7 \times 10^{-11}$	4.9.13
$\text{CH}_3 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	$5 \times 10^{-11}$	4.9.14
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$1,7 \times 10^{-12}$	4.9.15
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 +$	$1,5 \times 10^{-10}$	4.9.16

$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$1 \times 10^{-10}$	4.9.17
$\text{CH} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$6,6 \times 10^{-11}$	4.9.18
$\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	$2 \times 10^{-10}$	4.9.19

Der Einfluss der beschriebenen Umkehrreaktion, bei der aus Acetylen Methan gebildet wird, ist bei Temperaturen  $T_{\text{gas}} = 1500 \text{ K}$  und höher eher gering ( $k_{1500\text{K}} = 5 \times 10^{-13}$ ). Da bei ausreichender Energiezufuhr im Plasma auch Temperaturen bis  $2500 \text{ K}$  nicht unüblich sind, spielt die Rückreaktion keine Rolle, da die oben beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten bei  $2500 \text{ K}$  im Durchschnitt mindestens um den Faktor 10 größer sind und damit Acetylen weiterhin das favorisierte Produkt bleibt. Die Rückreaktion hat erst bei niedrigen Temperaturen einen entsprechenden Einfluss, wenn ausreichend Wasserstoffatome zur Verfügung stehen. Allerdings ist auch die Bildungsrate von Wasserstoffatomen bei niedrigen Temperaturen äußerst niedrig. So dass Ethan (4.9.10) bei niedrigen Temperaturen das favorisierte Produkt aus der Dimerisierung zweier Methylradikale sein sollte. Somit ist mit Erhöhung der Mikrowellenleistung und der damit verbundenen Erhöhung der Temperatur Acetylen das favorisierte Hauptprodukt.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Erkenntnisse in Bezug auf die Umsetzung von Methan zu Acetylen gesammelt werden. Insbesondere wurden dabei Mikrowellenplasmen sehr intensiv untersucht und es konnten optimale Rahmenbedingungen für die Acetylsynthese mittels Mikrowellenplasmen gefunden werden.

Basierend auf einer Patenentwicklung und -erteilung<sup>[80]</sup> mit dem Thema der Brennwerterhöhung in methanhaltigen Gasen mittels Plasmen wurde ein Reaktor entwickelt, um mit handelsüblichen Werkstoffen höhere Kohlenwasserstoffe im Methangasstrom zu erzeugen. Hierfür wurden Hochspannungsfunken an Zündkerzen mit einer eigens entwickelten Elektronik erzeugt und damit im *inline* Prozess Energie in einen Erdgasvolumenstrom eingebracht. Allerdings war die übertragende Leistung ins Gas mittels Hochspannungsfunken an Zündkerzen nicht ausreichend, so dass ein neues Reaktorkonzept entwickelt wurde.

Getrieben vom dem Ziel elektrische Energie effizient im Erdgas zu speichern, wurde der Fokus auf Mikrowellenplasmen gelegt. Mikrowellenplasmen sind nicht-thermische Plasmen, mit guter Volumenausdehnung und entsprechend guter und hoher Energiedichte. Ziel der Arbeit war es neben der effizienten Synthese von Acetylen einen Reaktor aufzubauen, der im großtechnischen Maßstab einsetzbar wäre. Dazu wurden für grundlegende Untersuchungen der Reaktionsfähigkeit der Mikrowellenplasmen Reaktoren aufgebaut, die zwischen 3 - 6 kW Leistung produzierten. Einerseits wurde ein Reaktor aufgebaut, der seine Mikrowellenleistung in gepulster Form in den Reaktor einbrachte und andererseits wurde ein Reaktorkonzept umgesetzt der die Leistung konstant ins Plasma einbrachte. Die Mikrowellenanregungsfrequenz lag jeweils bei 2,45 GHz.

Nach intensiven Untersuchungen der Synthesemöglichkeiten mit den Reaktoren bis 6 kW (Typ 6“ Reaktor) wurde ein Konzept für einen feldversuchsfähigen Reaktor (Typ 16“ Reaktor) entwickelt, der großtechnischen Maßstab hatte. Hierbei wurde ein Mikrowellengenerator verwendet, der 100 kW Leistung brachte. Die verwendete Anregungsfrequenz war 915 MHz. Die einsetzbaren Volumenströme lagen im Bereich

bis 300 m<sup>3</sup>/h. In Zusammenarbeit mit der Firma *iplas GmbH* und der Firma *Linde AG* wurde die entsprechend notwendige Peripherie, die Gasversorgung, die Volumenstrommessung, die periphere Elektronik und die notwendigen Räumlichkeiten gestaltet. Die notwendige Analytik wurde in Kooperation mit der *BEGA.tec GmbH* installiert.

Im Rahmen der Arbeit sollte die Konvertierung von Methan im Plasma näher betrachtet werden. Insbesondere wurde dabei der Fokus auf die Synthese von Acetylen gelegt. Da die Synthese von Acetylen seit vielen Jahren ein großtechnischer etablierter Prozess ist, galt es in puncto Selektivität, Ausbeute und Energieeffizienz neue Maßstäbe zu setzen.

Acetylen konnte mit einer normierten Ausbeute von über 99 % erhalten werden. Dabei wurde eine Selektivität von ca. 200:1 erreicht. Die vielfach verwendeten Begriffe wie SER und SEI wurden dabei mit Werten von SER = 7,8 eV bei einem SEI = 0,836 eV erreicht. Damit konnte gezeigt werden, dass Acetylen in hoher Reinheit in Bezug auf weitere Nebenprodukte synthetisierbar war unter Einsatz von Mikrowellenplasmareaktoren. Die sehr guten Eigenschaften der Mikrowellenplasmen in Bezug auf die Acetylsynthese konnten herausgestellt werden. Der in der Literatur beschriebene Vorteil von gepulsten Mikrowellenquellen konnte nicht gezeigt werden. Vielmehr wurden mit *cw* Mikrowellenquellen vergleichbare bzw. bessere Ergebnisse in Bezug auf die Ausbeute von Acetylen aufgezeigt.

Die weltweit politisch getriebene Diskussion um das Thema Kohlenstoffdioxid und Verringerung dessen Emissionen gab den Anlass im Rahmen dieser Arbeit auch das Verhalten von Kohlenstoffdioxid in Mikrowellenplasmen zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoffdioxid in gutem Maße im Mikrowellenplasma anregbar war. Insbesondere die Tatsache des gemeinsamen Auftretens von Kohlenstoffdioxid mit Methan in Biomassevergärungsanlage sollte als Basis genutzt werden, beide Gase gemeinsam einer Nutzung zu zuführen. Dabei konnte gezeigt werden, dass Methan mit Hilfe von Kohlenstoffdioxid als Sauerstoffquelle in sehr guten Ausbeuten zu Synthesegas umgesetzt werden konnten. Bei einem Verhältnis von CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> von 1:1 oder größer wurde insbesondere die Konkurrenzreaktion der Acetylenbildung unterbunden. Somit wurde ein Weg gefunden auch industriell erzeugtes Kohlenstoffdioxid einer erneuten Nutzung als Kohlenstoffquelle zuzuführen.

Nachhaltigkeit ist gerade in Bezug auf Energie eine große Herausforderung der sich gemeinsam gestellt werden muss. Hierfür ist es notwendig neue Energiequellen zu

erschließen, aktuelle Energiequellen effizient zu nutzen und vor allem Energie für spätere Zwecke zu speichern bzw. an den Nutzungsort zu schaffen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, wie Energie effizient in Gasen gespeichert werden kann. Aufgrund des modularen Aufbaus der entwickelten Reaktoren könnten diese dezentral eingesetzt werden und an Orten, an denen regenerative Energie auch im Überschuss erzeugt wird, entsprechend genutzt werden. Dazu könnten einerseits Methan oder andere Kohlenwasserstoffe in Acetylen umgewandelt werden, was anschließend der chemischen Industrie zu Verfügung stehen würde. Andererseits könnte aus industriellen Kohlenstoffdioxidquellen und biogenen Methan dezentral Synthesegas produziert werden.

Die Rückgewinnung der auf diesem Weg gespeicherten Energie könnte über die Nutzung des Wasserstoffs als „saubere“ Energiequelle mittels Brennstoffzellen oder über die Synthese von „liquid fuels“ mittels FTS die dem Kraftstoffsektor als Energiequelle zugeführt werden. Denkbar wäre auch die Hydrierung des Acetylen zu Ethan und die anschließende Nutzung als brennwertregulierendes Gas in Biogaseinspeiseanlagen. Auf diese Weise könnte auf den derzeitigen Einsatz von fossilem LPG verzichtet werden.

## 5.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verfahren, Reaktoren und Ergebnisse bieten schon jetzt die Möglichkeit großtechnische Anlagen zur dezentralen Synthese von Acetylen zu errichten. Dabei gilt es natürlich die gegebenen Rahmenbedingungen mit den hier gewonnenen Ergebnissen zu verknüpfen und entsprechende Konzepte zu entwickeln. Es ist ohne weiteres möglich die modulare Bauweise zum Aufbau von großen Syntheseanlagen zu nutzen und somit Reaktoren aufzubauen, die in der Lage sind, Energie im Megawatt Bereich zu verarbeiten. Allerdings scheint es momentan nicht möglich Einzelsysteme mit mehr als 150 kW Mikrowellenleistung aufzubauen, da kaum Generatoren/Magnetronen mit höheren Leistungen verfügbar sind. Natürlich bleibt dabei auch der ökonomische Sinn einer solchen Anlage im Fokus. Mit der Erhöhung der Leistung der Magnetronen erhöht sich auch der spezifische Preis €/kW und die Erfahrungen zu den Standzeiten dieser Magnetronen sind gering, aufgrund der kleinen produzierten Stückzahlen.

Aktuell gibt es verschiedene Bestrebungen eine Feldversuchsanlage im Praxisbetrieb zu implementieren. In der Regel entstehen solche Projekte in Zusammenarbeit mit Energieversorgungsunternehmen im Rahmen einer Nutzung von regenerativer Windenergie. Wobei es häufig um eine bessere Auslastung dieser Windkraftanlagen geht. Dabei gibt es einerseits die Möglichkeit eine PtG Anlage zu errichten oder andererseits das hier vorgestellte Verfahren zu implementieren. Getrieben werden diese Projekte von Bestrebungen zur effektiven Nutzung der Windkraftanlagen. In der Regel, ist die Auslastung der bestehenden Windparks nicht im Bereich der des maximal Möglichen, da es aufgrund von Engpässen in der Stromabnahme häufig zu Abschaltung einzelner Windkraftanlagen kommt. Projekte wie die Installation einer mikrowellenbasierten Syntheseanlage würden hierbei Abhilfe schaffen und ein weiteres Nutzungskonzept der Windkraftanlagen eröffnen.

In diesem Rahmen dienen mikrowellenbasierte Syntheseanlagen als Stromspeicher bzw. als chemischer Energiespeicher und könnten somit ein Baustein im Gesamtsystem einer modernen Energieversorgung darstellen.

In zukünftigen Untersuchungen sollte die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid weiter untersucht werden. Gerade die gemeinsame Nutzung mit Methan zur Produktion von Synthesegas könnte einen interessanten Nutzungspfad darstellen, der einerseits industrielle Kohlenstoffdioxidquellen in Kombination mit regenerativ gewonnenem

Methan oder andererseits die Nutzung von Rohbiogas einer Verwendung in der chemischen Industrie zuführen könnte. Es entstehen damit regenerative Kohlenstoffquellen, die eine Alternative zur derzeitigen Vormachtstellung der fossilen Energieträger wie Erdöl, Erdgas oder Kohle darstellen.

Die Nutzung von mikrowellenbasierten Acetylsynthese Reaktoren hat auch bereits das Interesse von größeren Technologie- und Chemiekonzernen geweckt, so dass auch in diesem industriellen Bereich Bestrebungen existieren, neue Wege der Acetylsynthese zu prüfen und zu implementieren.



## 6. Literaturverzeichnis

1. Heintze, M., Magureanu, M. **2002**, *J. Appl. Phys.*, **92** (5), 2276-2283.
2. Onoe, K., Fujie, A., Yamaguchi, T., Hatano, Y. **1996**, *Fuel*, **76**, (3), 281-282.
3. Yao, S. L., Suzuki, E. Meng, N., Nakayama, A. **2002**, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **22** (2), 225-237.
4. Gladisch, H. **1969**, *Chem. Ing. Tech.*, **41**, 204.
5. Heintze, M., Magureanu, M. **2002**, *J. Appl. Phys.*, **92** (12), 7022-7031.
6. Yao, S. L., Suzuki, E., Nakayama, A. **2002**, *Catal. Today.*, **71** (1-2), 219-223.
7. Schmidt-Szalowski, K., Krawczyk, K., Mlotek, M. **2007**, *Plasma Processes Polym.*, **4** (7-8), 728-736.
8. Lee, H., Sekiguchi, H. **2011**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (27), 274008.
9. Istadi, I., Amin, N.A.S. **2006**, *Fuel*, **85**, (5-6), 577-592.
10. Ghorbanzadeh, A.M., Norouzi, S., Mohammadi, T. **2005**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38** (20), 3804-3811.
11. Oberreuther, T., Wolff, C., Behr, A. **2003**, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31** (1), 74-78.
12. Oberreuther, T., Wolff, C., Behr, A. **2004**, *Chem. Ing. Tech.*, **76** (7), 951-955.
13. Oberreuther, T., Wolff, C., Behr, A. **2004**, *Galvanotechnik.*, **95** (2), 438-443.
14. Shen, CS, Sun, YZ, Sun, DK, Yang, HS **2010** *Science China-Chemistry*, **53**(1), 231-237.
15. Kriston, B., Hu, J., Zhu, H., Kee, R. **2007** *Chemical Eng. Science*, **62**, 1161-1170.
16. Ohya, H., Fun, J., Kawamura, H., Itoh, K., et al. **1997** *Jour. Of Membrane Science*, **131**, 237-247.
17. Cao, C., Wang, Y., Rozmiarek, R. **2005**, *Catalysis Today*, **110**, 92-97.
18. Nakayama, T., Ichikuni, N., Sato, S., Nozaki, F. **1997**, *Catalysis Today*, **158**, 185-199.
19. Ichikuni, D., Shimazu, S., Uematsu, T. **1998**, *Applied Catalysis*, **172**, 351-358.
20. Mallapragada, D., Duan, G., Agrawal, R. **2014**, *Energy Policy*, **67**, 499-507.
21. Mallapragada, D., Al-musleh, E., Agrawal, R. **2014**, *Applied Energy*, **122**, 83-93.
22. van Vliet, O., van den Broek, M., Turkenburg, W., Faaij, A. **2011**, *Energy Policy* **39**, 248-268.
23. Asami, K., Iwasa, A., Igarashi, N., Takemiya, S., Yamamoto, K., Fujimoto, K. **2013**, *Catalysis Today*, **215**, 80-85.
24. Cornaro, U., Rossini, S., Montanari, T., Finocchio, E., Busca, G. **2012**, *Catalysis Today*, **197**, 101-108.
25. Schüth, F. **2011**, *Chemie Ingenieur Technik*, **83**, (11) 1984-1993.

26. Koorneef, J., van Breevoort, P., Hamelinck, C., Hendriks, C., et al. **2012**, *Int. Journal of Greenhouse Gas Control*, **11**, 117-132.
27. Liu, L., Wang, C., Sun, G., Xiao, C., Wang, H., Ma, D., Kou, Y. **2012**, *Catalysis Today*, **183**, 136-142.
28. Mazidi, S.K., Sadeghi, M.T., Marvast, M.A., 2013, *Chemical Engineering & Technology*, **36**(1), 62-72.
29. Mamonov, N., Kustov, L., Alkhimov, S., Mikhailov, M. **2013**, *Catalysis in Industry*, **5**(3), 223-231.
30. Bayat, M., Rahimpour, M.R. **2013**, *Journal Of Natural Gas Science And Engineering*, **11**, 52-64.
31. Zhu, J., Yang, J., Lillebø, A., Zhu, Y., Yu, Y., Holmen, A., Chen, D. **2013**, *Catalysis Today*, **215**, 121-130.
32. *Wind electricity production to hit 2,800TWh by 2035*. In: *Windpower Monthly*, 12. November **2013**.
33. *Potentialatlas Erneuerbare Energien*; Agentur für Erneuerbare Energien **2010**.
34. Quaschnig, V., *Regenerative Energiesysteme. Technologie - Berechnung - Simulation*. 8. aktualisierte und erweiterte Auflage. München **2013**, S. 41.
35. Quaschnig, V., *Regenerative Energiesysteme. Technologie - Berechnung - Simulation*. 7. aktualisierte Auflage. München **2011**, S. 34.
36. Nationaler Aktionsplan für erneuerbare Energie gemäß der Richtlinie **2009/28/EG** zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen.
37. Zoback, M., Gorelick, S. **2012**, [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1202473109](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1202473109).
38. Kharaka, Y.K., Cole, D.R., Hovorka, S.D., Gunter, W.D., Knauss K.G., Freifeld: B.M. **2006**, *The Geological Society of America*, **34**, 577-580.
39. Trots, I.-T., Zimmermann, T., Schüth, F. **2014**, *Chem. Rev.*, **114**, 1761–1782.
40. Sachsse, H. **1954**, *Chem. Ing. Tech.* **26**, 245-253.
41. Bartholoméa, L. E. **1954**, *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 253-258.
42. Shanghui, H., Baowei, W., Yijun, L., Wenjuan, Y. **2013**, *Plasma Science and Technology*, **15** (6), 555-561.
43. Shen, CS, Sun, YZ, Sun, DK, Yang, HS **2011** *Journal of Natural Gas Chemistry*, **20**, 449-456.
44. Lee, H., Sekiguchi, H. **2011**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (27) 274008 (8pp).
45. Fridman, A. **2012** *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge.
46. Rusu, I., Cormier, J.-M. **2003**, *Chem. Eng. J.*, **91** (1), 23-31.
47. Hammer, T., Kappes, T., Baldauf, M. **2004**, *Catal. Today*, **89** (1-2), 5-14.
48. Zhang, X., Wang, B., Liu, Y., Xu, C. **2009**, *Chin. J. Chem. Eng.*, **17** (4), 625-629 .

- 
49. Wang, Y.-F., Tsai, C.-H., Chang, W.-Y., Kuo, Y.-M. **2010**, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (1), 135-140.
  50. Nozaki, T., Muto, N., Kado, S., Okazaki, K. **2004**, *Prepr. Pap.-Am.Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **49** (1), 179-180.
  51. Nozaki, T., Hiroyuki, T., Okazaki, K. **2006**, *Energy Fuels*, **20** (1), 339-345.
  52. Nozaki, T., Tsukijihara, H., Fukui, W., Okazaki, K. **2007**, *Energy Fuels*, **21** (5), 2525-2530.
  53. Ghorbanzadeh, A.M., Lotfalipour, R., Rezaei, S. **2009**, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (1), 293-298.
  54. Butler, J.E., Mankelevich, Y.A., Cheesman, A., Ma, J., Ashfold, M. **2009**, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (36), pp. 364201 (20pp).
  55. Gorbachev, A.M., Koldanov, V.A., Vikharev, A.L. **2001**, *Diamond and related Materials*, **10**, 342-346.
  56. Mankelevich, Y.A., Ashfold, M., Ma, J. **2008**, *J. of Appl. Physics*, **104**, 113304.
  57. Lee, H.-J., Cho, J.-M., Kim, I., Lee, S.-C., Park, J.-K., Baik, Y.-J., Lee, W.-S. **2014**, *Plasma Process. Polym.*, **11**, 437-447.
  58. Ashfold, M., May, P.W., Petherbridge, J.R., Rosser, K.N., Smith, J.A., Mankelevich, Y.A., Suetin, N.V. **2001**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3471-3485.
  59. Mankelevich, J.A., May, P.W. **2008**, *J. Phys. Chem.*, **112**, 12432-12441.
  60. Johnson, R.C. **1927**, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **226**, 157-230.
  61. Pretty, W.E. **1927**, *Proceedings of the Physical Society* **40**, 71-78.
  62. Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A., Lautenschläger, W. **2002**, *Chemie Ingenieur Technik*, **74** (7), 910-920.
  63. Esveld, E., Chemat, F., van Haveren, J. **2000**, *Chemical Engineering Technologie*, **23** (3), 279-283.
  64. Wan, J.K.S. **1993**, *Research on Chemical Intermediates*, **19** (2), 147-158.
  65. Michael, D., Mingos, P., Baghurst, D.R. **1991**, *Chemical Society Review*, **20**, 1-47.
  66. Erdélyi, M., Gogoll, A. **2001**, *Journal of Organic Chemistry*, **66**, 4165-4169
  67. Marún, C., Conde, L.D., Suib, S.L. **1999**, *Journal of Physics and Chemistry A*, **103**, 4332-4340.
  68. Fridman, A., Russanov, V.D. **1994**, *Pure & Appl. Chem.*, **66** (6), 1267-1274.
  69. Thostenson, E.T., Chou, T.W. **1999**, *Composites: Part A*, **30**, 1055-1071.
  70. Dresselhaus, M., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R. **2010**, *Nano Letters*, **10**, 751.

- 
71. Ferrari, A., Robertson, J. **2000**, *PHYSICAL REVIEW B*, **61**, 14095.
  72. Ferrari, A., Robertson, J. **2001**, *PHYSICAL REVIEW B*, **64**.
  73. Ferrari, A., Robertson, J. **2004**, *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical*, **362**, 2477.
  74. Blake, P., Hill, E., Neto, A., Novoselov, K., Jiang, D., Yang, R., Booth, T., **2007**, *Applied Physics Letters*, **91**.
  75. Fabisiak, K., Masierak, W., Staryga, E., Kozanecki, M. **2008**, *Optical Materials*, **30**, 763.
  76. Biener, J., Schuber, U.A., Schenk, A., Winter, B., Lutterloh, C., Kuppers, J. **1993**, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3125
  77. Ma, J., Cheesman, A., Ashfold, M., Hay, K., Wright, S., Langford, N., Duxbury, G., Mankelevich, Y. **1989**, *J. Appl. Phys.*, **106**, 033305.
  78. Okeke, L., Störi, H. **1991**, *Plasma Chem. Plasma Prozess*, **11**, 489
  79. Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Esser, C., Frank, P., Just, Th., Kerr, J., Pilling, J., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J. **1992**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 411
  80. Europäisches Patent: EP 2 169 035 B1; 24.07.2013 Patentblatt 2013/30; *Method for setting the calorific value in fuel gases containing methane*
  81. Schwarz, H. **2011**; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10096 – 10115
  82. Hänel, D. *Molekulare Gasdynamik*, Springer-Verlag, **2004**

## **Anhang A.1**

### **Abkürzungsverzeichnis**

AG	Arbeitsgruppe
AGEE-stat.	Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien – Statistik
BDEW	Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
CCS	Carbon Dioxide Capture and Storage
CDR	carbon dioxid dry reforming
CNT	Carbonanotubes
CVD	chemical vapor deposition
cw	continious wave
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V.
EI	Elektronenstoßionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelte Massenspektroskopie
HV	Hochspannung
Mio.	Million
Mrd.	Milliarde
MSD	massenselektiver Detektor
MW Plasma	Mikrowellenplasma
norm.	normiert
PGC	Prozessgaschromatograph
PtL	Power to Liquid
PtG	Power to Gas
RITE	Research Institute of Innovative Technology for the Earth
SEI	specific energy input
SER	specific energy requirement
SNG	synthetic natural gas
SR	steam reforming
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## Anhang A.2

### Publikationen

- Rademann, K., Ryll, „High selective und efficient conversion of methane to acetylene“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in Vorbereitung.
- Rademann, K., Ryll, „Die Synthese grüner Grundchemikalien unter Einsatz regenerativer Windenergie und Biogas“, *gwf*, in Vorbereitung.
- Goschin, M., Rademann, K., Ryll, „Umsetzung von Biogas zu Erdgas H“, *gwf*, **2009** (05).
- Goschin, M., Rademann, K., Ryll, „Innovative Brennwertregulierung in Biogas“, *gwf*, **2008** (12).

### Patent

- Goschin, M., Rademann, K., Ryll, T., Europäisches Patent: EP 2 169 035 B1; 24.07.**2013** Patentblatt 2013/30; *Method for setting the calorific value in fuel gases containing methane.*

### Talk

- „Wandel von regenerativ erzeugtem Strom in chemische Bindungsenergie“, *Erfahrungsaustausch Avacon AG / BEGA.tec GmbH*, Salzgitter 06/**2014**.
- „Brennwertregulierung im Biogas durch Einsatz von Mikrowellenplasmen“, *Erfahrungsaustausch Deutsches Brennstoffinstitut / BEGA.tec GmbH*, Leipzig 02/**2013**.
- „Methankonvertierung mittels Mikrowellenplasmen“, *Erfahrungsaustausch Elster GmbH / BEGA.tec GmbH*, Berlin 01/**2013**.
- „Konvertierung von Methan zu Acetylen mittels Mikrowellenplasmen“, *Erfahrungsaustausch Linde AG / BEGA.tec GmbH*, 10/**2012**.
- „Plasmainduzierte Methankonvertierung“, *Erfahrungsaustausch Ontras GmbH / BEGA.tec GmbH*, Berlin 12/**2011**.
- Wandel von regenerativ erzeugtem Strom in chemische Bindungsenergie“, *GASAG AG / TU Berlin – Summer School Berlin* 06/**2011**.
- „Brennwertveränderung von Biogas“, *Erfahrungsaustausch der Chemiker und Ingenieure des Gasfaches*, Karlsruhe 09/**2008**.

**Fair**

- GAT – gasfachliche Aussprachetagung, „Vom Biogas zum Erdgas“, Stuttgart, 12/**2010**.